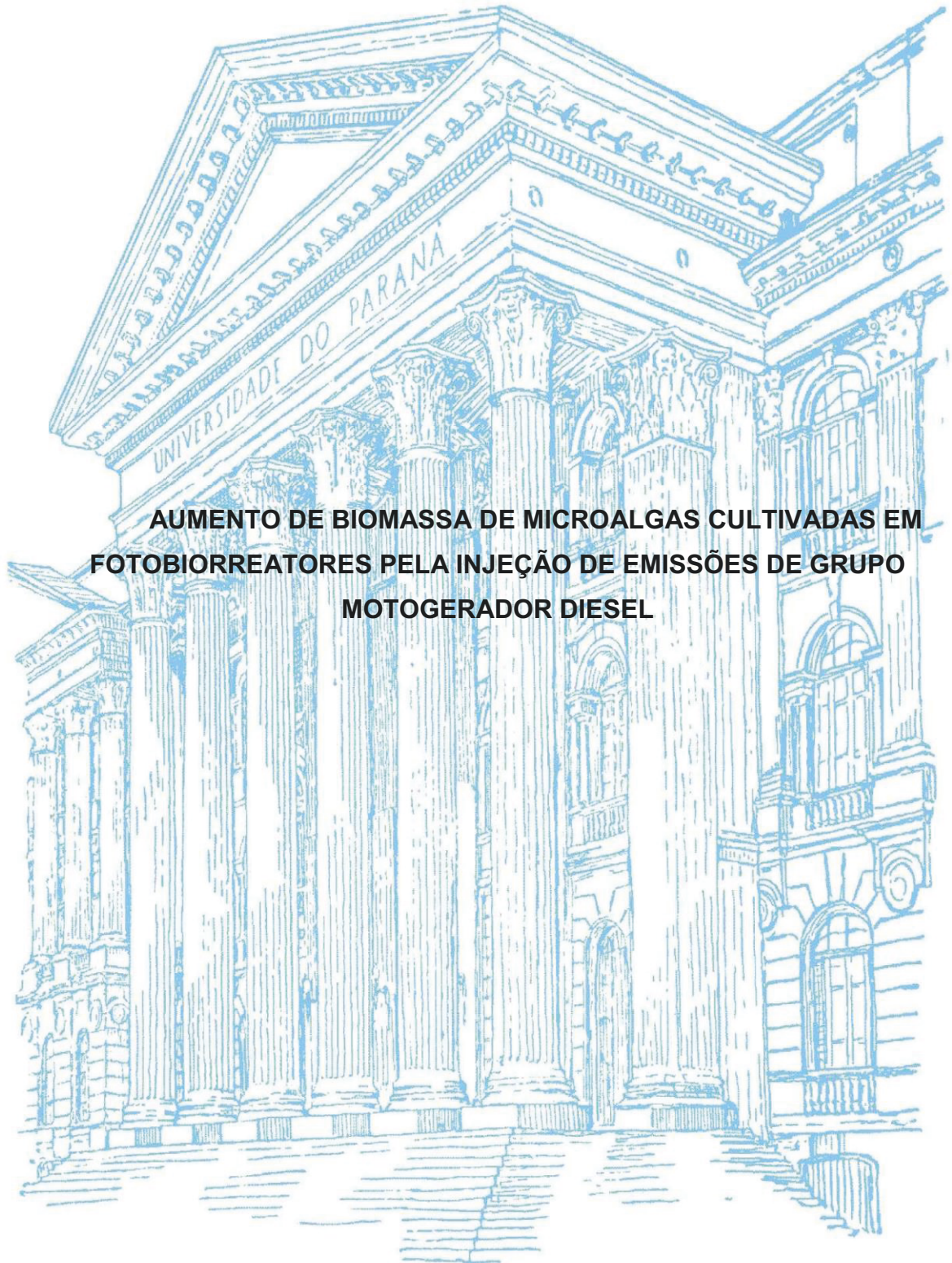


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO STRAUCH WILIN FINGER



**AUMENTO DE BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADAS EM  
FOTOBIORREATORES PELA INJEÇÃO DE EMISSÕES DE GRUPO  
MOTOGERADOR DIESEL**

CURITIBA

2018

GUSTAVO STRAUCH WILIN FINGER

**AUMENTO DE BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADAS EM  
FOTOBIORREATORES PELA INJEÇÃO DE EMISSÕES DE GRUPO  
MOTOGERADOR DIESEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências  
dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade  
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. José Viriato Coelho Vargas, Ph.D.

Coorientador: Prof. André Bellin Mariano, Dr.

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

F497a

Finger, Gustavo Strauch Willin  
Aumento de biomassa de microalgas cultivadas em fotobiorreatores pela injeção de emissões de grupo motogerador diesel / Gustavo Strauch Willin Finger. – Curitiba, 2018.  
139 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2018.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas.  
Coorientador: André Bellin Mariano.

1. Acutodesmus obliquus. 2. Biodiesel. 3. Tratamento de gases de emissão. 4. Fotobiorreator.  
5. Microalga. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho. III. Mariano, André Bellin. IV. Título.

CDD: 660.6

---

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GUSTAVO STRAUCH WILIN FINGER**, intitulada: **AUMENTO DE BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADAS EM FOTOBIOREATORES PELA INJEÇÃO DE EMISSÕES DE GRUPO MOTOGERADOR DIESEL**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de Mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 19 de Fevereiro de 2018.

  
ANDRE BELLIN MARIANO(UFPR)  
(Presidente da Banca Examinadora)

  
MARILDA MUNARO(UFPR)

  
CASSIA MARIA LIE UGAYA(UTFPR)



*Dedico este trabalho de pesquisa a  
todos que acreditam que a ciência muda o  
mundo para melhor.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

À minha família.

Um agradecimento especial aos meus orientadores, Professor Jose Viriato Coelho Vargas e Professor André Bellin Mariano, pelas palavras de incentivo durante todo meu estudo e pelos ensinamentos durante as disciplinas de mestrado e durante os meus experimentos práticos. Sei que o tema abrange muito mais que minha área de formação, então agradeço também por confiarem em mim durante minha estada no grupo de pesquisa formado por vocês e o qual tenho muito orgulho em ter feito parte.

À minha prezada colega e amiga Johana Blanco, pelo auxílio nos experimentos e pela paciência em sempre me oferecer conselhos durante eles.

À minha colega e amiga, Elaine Cristina Silva, pela agilidade em me deixar em contato com professores, alunos e fornecedores ao longo de minha pesquisa.

A todos os estagiários do grupo de pesquisa do NPDEAS que contribuíram com meus experimentos: Adalberto, Yago, Andre, Emanuel, Wanderson, Fernanda e Géssica.

Ao gerente de manutenção do NPDEAS, Benalle Lemos, pelas conversas de incentivo e pela agilidade em manter os equipamentos do laboratório sempre em bons estados de uso juntamente com sua equipe de manutenção.

Ao Dr. Wellington Balmant pelo ensinamento sobre microalgas e seus potenciais de uso na indústria.

À minha colega Kemmely Bruna pelo ensinamento sobre biocombustíveis e sobre as metodologias de análise de lipídeos e identificação dos ácidos graxos.

Aos meus colegas de laboratório, Ericson Dilay, Matias Muñoz, e Paula Rodríguez.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo bolsa de estudo durante meu mestrado.

A toda equipe do Núcleo De Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS) que contribuiu de alguma forma para esta pesquisa.

A todos vocês um muito obrigado.

No meio da dificuldade encontra-se  
a oportunidade  
(Albert Einstein)

## RESUMO

A utilização biotecnológica para a biomassa de microalgas varia desde a produção de suplementos alimentares até a produção de cosméticos pela indústria farmacêutica. Além disto, a biomassa de microalgas tem também se apresentado como uma alternativa para a produção de biocombustíveis renováveis e, cujo cultivo, ainda pode ajudar na mitigação de CO<sub>2</sub> provenientes de fontes fixas, reduzindo o fenômeno do efeito estufa. Ultimamente, pesquisas têm almejado o aumento da produção de biomassa de microalgas com a utilização de gases de combustão provenientes de processos que emitem gases com alta concentração de dióxido de carbono, como plantas termoelétricas e de incineração de resíduos sólidos urbanos, por exemplo. O presente trabalho teve como objetivo principal aumentar a produtividade de biomassa de microalgas utilizando gases de exaustão provenientes de um gerador de energia elétrica de 55 kVA em fotobiorreatores (FBRs) do tipo *airlift* de 11 L de volume e um fotobiorreator compacto de 10 m<sup>3</sup> de volume de cultivo. Para tanto, utilizou-se a microalga da espécie *Acutodesmus obliquus* cultivada em regime de batelada em meios de cultivo artificial (NBR 12648) e provenientes de dejetos suíno biodigerido (9% v/v) a fim de analisar o potencial de mitigação de nutrientes do meio de cultivo e dos gases de emissão, avaliados em relação as concentrações de CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub>. Os cultivos foram autotróficos e foram realizados sob condições ambientais naturais de iluminação e temperatura na cidade de Curitiba-PR. Ao final dos cultivos, a biomassa foi avaliada quanto a quantidade de lipídios totais e quanto a composição de ácidos graxos para previsão da qualidade de biodiesel a ser produzido com a mesma. Para os cultivos em FBRs *airlift* em meio artificial, obteve-se uma concentração final de biomassa seca de  $1,53 \pm 0,01$  g.L<sup>-1</sup> e  $13,60 \pm 0,4$  % de composição de lipídios totais quando injetados gases de emissão a uma vazão de 2 L.min<sup>-1</sup>. Em contrapartida, obteve-se uma concentração de  $0,87 \pm 0,02$  g.L<sup>-1</sup> de biomassa seca e  $15,01 \pm 0,9$  % de lipídios totais quando injetados somente ar atmosférico durante os 15 dias de cultivo. Nos FBRs *airlift* em que o meio utilizado fora o dejetos suíno, os cultivos sob injeção de gases de emissão a 1 L.min<sup>-1</sup> apresentaram concentração final de biomassa seca superior aos que não receberam os gases de emissão, sendo de  $1,14 \pm 0,14$  g.L<sup>-1</sup> contra  $0,71 \pm 0,03$  g.L<sup>-1</sup>; a quantidade lipídica não variou em relação à presença ou não dos gases de injeção nestes FBRs. No FBR compacto de volume de cultivo de 10 m<sup>3</sup>, a injeção de gases propiciou uma concentração de biomassa seca  $0,71 \pm 0,05$  g.L<sup>-1</sup> e quantidade lipídica de  $15 \pm 0,97$  % ao final de 28 dias de cultivo. Independente do meio de cultivo empregado, com e sem a injeção de gases de emissão, os ácidos graxos encontrados em maioria na biomassa obtida foram de cadeia poliinsaturadas, com presença predominante dos ácidos graxos palmíticos, oleicos e linoleicos que pode diminuir a qualidade do biodiesel com relação a estabilidade oxidativa e ao Número de Cetanos.

**Palavras-chave:** *Acutodesmus Obliquus*. Biodiesel. Tratamento de Gases de Emissão. Fotobiorreator. Microalga.



## ABSTRACT

Microalgae biomass has a vast range of biotechnological uses, varying from the production of food supplements to cosmetic products by pharmaceuticals industries. Furthermore, microalgae biomass has also been analyzed in terms of its potential for biofuels production and carbon dioxide mitigation in order to minimize the greenhouse effects causing the global warming. Over the last decade, several researches have focused on the application of microalgae cultures for flue gases mitigation from sources that emit higher concentrations of carbon dioxide, such as thermal power plants and municipal solid waste plants, for example; however, those have focused mostly on the mitigation of solely carbon dioxide, while flue gases are composed of several other components. This work aimed to enhanced microalgae biomass productivity using exhaust gases from a 55 kVA genset into airlift photobioreactors of 11 L of volume and in a compact photobioreactor of 10 m<sup>3</sup> volume. The microalga specie chosen for the experiments was the *Acutodesmus obliquus*, cultivated in batch regime in artificial medium (NBR 12648) and in swine swage medium to evaluate the possibility of scaling up the coupling of bioremediation of wastewater and flue gases analyzed in terms of concentration of CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub>. The cultivation period was carried under environmental conditions of temperature and solar radiation in Curitiba- Brazil. At the end of the experiments, the obtained biomass was assessed in terms of its total lipid content and fatty acid composition to evaluate the possibility of producing biodiesel from it and to predict its final properties. For the cultures maintained in the airlift photobioreactors in artificial medium, the dry biomass concentration on the 15<sup>th</sup> day was  $1.53 \pm 0.01 \text{ g.L}^{-1}$  and  $13.60 \pm 0.4 \%$  of total lipid content when exhaust gases were injected at a flow rate of  $2 \text{ L.min}^{-1}$ . On the other hand, when only atmospheric air was supplied, the dry biomass concentration found was  $0.87 \pm 0.02 \text{ g.L}^{-1}$  and the total lipid content was  $15.01 \pm 0.9 \%$ . The airlift photobioreactors inoculated with swine sewage (9% v/v) have presented final dry biomass of  $1.14 \pm 0.14 \text{ g.L}^{-1}$  when flue gases were injected at a flow rate of  $1 \text{ L.min}^{-1}$ , while in cultures where only atmospheric air was supplied the results found was  $0.71 \pm 0.03 \text{ g.L}^{-1}$ . Moreover, the lipid content has shown no significant variances if flue gases were supplied or not during the cultivation period. For the photobioreactor of 10 m<sup>3</sup> of volume, the final dry biomass concentration encountered was  $0.71 \pm 0.05 \text{ g.L}^{-1}$  and the lipid content was  $15 \pm 1 \%$  on the last day of experiment (28 days). Independently of the culture medium and the photobioreactors employed for *Acutodesmus obliquus* cultivation, polyunsaturated chains mainly composed the fatty acid with predominance of palmitic, oleic and linoleic oils, which has been correlated to poor qualities of biodiesel produced, such as lower stability to oxidation and lower Cetane Numbers.

**Key-words:** *Acutodesmus Obliquus*. Biodiesel. Genset flue gas. Microalgae.Photobiorreactor.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS NO NPDEAS COM O CULTIVO DE MICROALGAS. ....	24
FIGURA 2.1 – CULTIVO DE MICROALGA EM SISTEMA ABERTO .....	33
FIGURA 2.2 – CULTIVO EM SISTEMA FECHADO .....	34
FIGURA 2.3 - FASES DE CRESCIMENTO EM CULTIVO POR REGIME EM BATELADA .....	34
FIGURA 2.4 - CRESCIMENTO CELULAR EM REGIME SEMICONTÍNUO.....	35
FIGURA 2.5 - CRESCIMENTO CELULAR EM REGIME CONTÍNUO .....	36
FIGURA 2.6 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FOTOSSÍNTESE.....	43
FIGURA 2.7 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NO GÁS DE EMISSÃO PARA A PRODUÇÃO DE LIPÍDIOS.....	51
FIGURA 2.8 - METAS E ESTRATÉGIAS DE TRABALHO.....	60
FIGURA 3.1 - ILUSTRAÇÃO DOS EXPERIMENTOS NO FBR <i>AIRLIFT</i> .....	63
FIGURA 3.2 – FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS.....	64
FIGURA 3.3 - FBR <i>AIRLIFT</i> .....	66
FIGURA 3.4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO EXPERIMENTO II .....	68
FIGURA 3.5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO EXPERIMENTO III COM SEUS COMPONENTES.....	70
FIGURA 3.6 - FOTOGRAFIA DO FBR COMPACTO DO NPDEAS .....	72
FIGURA 3.7 - FIXADOR DE EMISSÕES DO NPDEAS .....	73
FIGURA 3.8 - TROCADOR DE CALOR CASCO E TUBO PARA RESFRIAMENTO DOS GASES DE EMISSÃO.....	74
FIGURA 3.9 - GRUPO GERADOR DO NPDEAS .....	76
FIGURA 3.10 - CONTAGEM DE MICROALGAS COM CÂMARA DE NEUBAUER..	77
FIGURA 3.11 - BIOMASSA SOBRE O MICROFILTRO .....	79
FIGURA 3.12 - SOBRENADANTE DA EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS .....	81
FIGURA 3.13 - TRANSFORMAÇÃO DE LIPÍDIOS EM ÉSTERES METÍLICOS (TUBO VIAL).....	83
FIGURA 4.1 - CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA SECA AO LONGO DOS CULTIVOS NO EXPERIMENTO I.....	89
FIGURA C.1 - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO PÁGINA 1 .....	137
FIGURA C.2 -CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO PÁGINA 2 .....	138
FIGURA D.1 - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO PADRÃO ÉSTERES .....	139

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1.1 – AUMENTO DA POPULAÇÃO MUNDIAL .....	20
GRÁFICO 1.2 – QUANTIDADE DE EMISSÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO NO BRASIL POR SETOR .....	21
GRÁFICO 2.1 - CRESCIMENTO CELULAR DE CULTURAS DE <i>phaeodactylum</i> <i>tricornutum</i> EM FUNÇÃO DO PH .....	53
GRÁFICO 4.1 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CELULAR EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CULTIVO .....	87
GRÁFICO 4.2 – VARIAÇÃO DO PH NO EXPERIMENTO I EM FUNÇÃO DO TEMPO .....	88
GRÁFICO 4.3 - LIPÍDIOS TOTAIS (% W/W) EM MEIO DE CULTIVO ARTIFICIAL CHU NOS FBRS DO EXPERIMENTO I .....	94
GRÁFICO 4.4 – CONCENTRAÇÃO DOS GASES DE EMISSÕES NA ENTRADA E SAÍDA DOS FBRS DO EXPERIMENTO II.....	98
GRÁFICO 4.5 - VARIAÇÃO DO CRESCIMENTO CELULAR EM FUNÇÃO DO TEMPO NOS CULTIVOS DO EXPERIMENTO II .....	99
GRÁFICO 4.6 – VARIAÇÃO DO PH NOS CULTIVOS DO EXPERIMENTO II EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	100
GRÁFICO 4.7 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA SECA NO CULTIVOS DO EXPERIMENTO II.....	101
GRÁFICO 4.8 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GASES DE EMISSÃO NA ENTRADA E NA SAÍDA DO FIXADOR DE EMISSÕES .....	109
GRÁFICO 4.9 – VARIAÇÃO DO CRESCIMENTO CELULAR NO FBR COMPACTO DE 10 M <sup>3</sup> .....	110
GRÁFICO 4.10 - ESPECTROFOTOMETRIA DO MEIO DE CULTIVO AO LONGO DO TEMPO NO FBR COMPACTO DE 10 M <sup>3</sup> .....	111
GRÁFICO 4.11 - ESPECTROFOTOMETRIA DO MEIO DE CULTIVO SEM A INJEÇÃO DE GASES AO LONGO DO TEMPO EM FBR COMPACTO .....	112
GRÁFICO 4.12 – VARIAÇÃO DO PH DO CULTIVO AO LONGO DO TEMPO: EXPERIMENTO III .....	113
GRÁFICO 4.13 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BMS: EXPERIMENTO III .....	113

GRÁFICO 4.14 –DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS POR DIA DE CULTIVO

..... 118



## LISTA DE QUADROS

QUADRO 2.1 - MÉTODO DE CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	41
QUADRO 2.2 – UTILIZAÇÃO PARA MICROALGA DA ESPÉCIE <i>Acutodesmus</i> <i>obliquus</i> .....	55
QUADRO 4.1 – QUANTIDADE DE LIPÍDIOS TOTAIS NA BIOMASSA DOS CULTIVOS DO EXPERIMENTO II.....	103

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - COMPOSIÇÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO POR TIPOLOGIA DE FONTE DE EMISSÃO .....	38
TABELA 2.2 - COMPOSIÇÃO DE CARBONO POR ESPÉCIE DE MICROALGA ....	42
TABELA 2.3 - SOLUBILIDADE DE SO <sub>2</sub> EM ÁGUA .....	45
TABELA 2.4 - INFLUÊNCIA DE GÁS SO <sub>2</sub> EM MEIOS DE CULTIVO DE MICROALGAS .....	47
TABELA 2.5 - SOLUBILIDADE DOS PRINCIPAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM ÁGUA.....	48
TABELA 2.6 - CONCENTRAÇÃO DE METAL PESADO NO GÁS DE EMISSÃO ....	50
TABELA 2.7 - REVISÃO DO ESTADO DA ARTE .....	57
TABELA 3.1 - PARÂMETROS DE INJEÇÃO DE GASES NO EXPERIMENTO I. ....	62
TABELA 3.2 - COMPOSIÇÃO DO MEIO CHU (ABNT NBR 12648) .....	65
TABELA 3.3 - PARÂMETROS DE INJEÇÃO DE GASES NO EXPERIMENTO II ....	68
TABELA 4.1 - CONCENTRAÇÃO DOS GASES INJETADOS NO EXPERIMENTO I .....	86
TABELA 4.2 - COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS APRESENTADOS NA LITERATURA.....	91
TABELA 4.3 - PRODUTIVIDADE DA BIOMASSA EXPERIMENTO I .....	92
TABELA 4.4 – IDENTIFICAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DA BIOMASSA CULTIVA EM MEIO ARTIFICIAL .....	95
TABELA 4.5 - PRODUTIVIDADE E TAXA DE CRESCIMENTO AO LONGO DO EXPERIMENTO II.....	102
TABELA 4.6 - IDENTIFICAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM MEIO NATURAL .....	104
TABELA 4.7 - BIORREMEDIAÇÃO DE NUTRIENTES NO EXPERIMENTO II.....	106
TABELA 4.8 - IDENTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NO EXPERIMENTO III.	117
TABELA 4.9 – COMPARAÇÃO COM ÓLEOS DE SOJA E DE PALMA .....	117
TABELA 4.10 - BIORREMEDIAÇÃO DE NUTRIENTES: EXPERIMENTO III.....	118
TABELA A.1 - CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO GERADOR MAQ12W.....	135

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP	- Trifosfato de Adenosina
D.O	- Densidade Óptica da Cultura de Microalgas
FBR	- Fotobiorreator
FE	- Fixador de Emissões
MEE	- Ministério de Minas e Energia
min.	- Minutos
NADP	- Fosfato de Dinucleotídeo de Adenina e Nicotinamida
NPDEAS	- Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Energia Autossustentável
PVC	- Policloreto de Vinila
RSU	- Resíduos Sólidos Urbanos
SPE	- Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

H <sub>2</sub> O	- Polegadas de Coluna d'água
€	- Euro
μm	- micrometro
μM	- micromolar
A	- Área da Secção Circular do Tubo Interno do Trocador de Calor
atm	- atmosfera (760 mmHg)
BMs	- Concentração da Biomassa Seca (g.L <sup>-1</sup> )
C	- Carbono
Cd	- Cádmio
CO	- Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono
CO <sub>2</sub> (aq)	- Dióxido de Carbono dissolvido em meio líquido
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	- Íons Carbonato
CV	- Cavalo Vapor
dB	- Decibel
d	- dia
EJ	- Exa Joule (10 <sup>18</sup> J)
g	- grama
GW	- Gigawatt
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- Ácido Carbônico
H <sub>2</sub> O	- Água
H <sub>2</sub> S	- Ácido Sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	- Ácido Sulforoso
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- Ácido Sulfúrico
HC	- Hidrocarboneto
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- Bicarbonato
Hg	- Mercúrio
Hz	- Hertz
k	- Crescimento Espécico de Biomassa (dia <sup>-1</sup> )
kg	- quilograma
kVA	- Quilo Volt Ampere



L.min <sup>-1</sup>	- Litros por minuto
m.s <sup>-1</sup>	- Metros por Segundo
min.	- minutos
mL	- mililitros (10 <sup>-3</sup> L)
mm	- milímetro
N	- Nitrogênio
NaOH	- Hidróxido de Sódio
NH <sub>4</sub> Cl	- Cloreto de Amônio
nm	- nanometro
NO	- Óxido de nitrogênio
NO <sub>2</sub>	- Dióxido de Nitrogênio
O <sub>2</sub>	- Oxigênio
OH <sup>-</sup>	- Íon hidroxila
pH	- Potencial Hidrogiônico
P <sub>max</sub>	- Produtividade de Biomassa (g.L <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )
ppm	- Partes por Milhão
rpm	- Rotações por Minuto
S	- Enxofre
SO	- Óxido de Enxofre
SO <sub>2</sub>	- Dióxido de Enxofre
SO <sub>3</sub>	- Trióxido de Enxofre
US\$	- Dolares Americanos
U <sub>gi</sub>	- Velocidade dos Gases no Interior do Tubo
V <sub>gi</sub>	- Vazão Mássica de Gases no Trocador de Calor
vvm	- volume de gás por volume de trabalho por minuto
ρ	- Massa Específica (kg.m <sup>-3</sup> )
L <sub>pt</sub>	- Lipídios Totais (%)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
1.1	A EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NO BRASIL.....	21
1.2	O PLANEJAMENTO BRASILEIRO DE ENERGIA NAS PRÓXIMAS DÉCADAS. ....	21
1.3	A BIOENERGIA DE VEGETAIS E SUAS ALTERNATIVAS: A BIOMASSA DE MICROALGA. ....	22
1.4	O SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÕES NA UFPR .....	23
1.5	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>26</b>
2.1	AS MICROALGAS .....	26
2.2	A UTILIZAÇÃO COMERCIAL DE MICROALGAS: UMA INTRODUÇÃO A BIOTECNOLOGIA.....	27
2.3	AS MICROALGAS NO CONTEXTO DE ENERGIA E BIOCOMBUSTÍVEIS	28
2.3.1	<i>Vantagens do uso de microalgas como fonte de combustíveis</i> .....	29
2.4	OUTRAS APLICAÇÕES BIOTECNOLÓGICAS PARA MICROALGAS DE IMPORTÂNCIA COMERCIAL .....	29
2.4.1	<i>A Indústria de Cosméticos</i> .....	30
2.4.2	<i>A Indústria de Alimentos</i> .....	30
2.4.3	<i>O Tratamento de Efluentes</i> .....	31
2.4.4	<i>Tratamento de Emissões Gasosas</i> .....	31
2.5	O MEIO DE CULTIVO .....	32
2.5.1	<i>As Diversas Maneiras de Cultivo de Microalgas</i> .....	32
2.5.2	<i>O Cultivo em Sistema Aberto</i> .....	33
2.5.3	<i>O Cultivo em Sistema Fechado</i> .....	33
2.5.3.1	<i>O Regime de Cultivo em Bateladas</i> .....	34
2.5.3.2	<i>O Regime de Cultivo Semicontínuo</i> .....	35
2.5.3.3	<i>O Regime de Cultivo Contínuo</i> .....	35
2.6	MEIO DE CULTIVO DE MICROALGAS COMO MITIGAÇÃO DE GASES DE EMISSÃO .....	36
2.6.1	<i>Composição dos Gases de Exaustão Para Tratamento com Microalgas</i> .....	37
2.6.2	<i>Os Problemas Ambientais Causados Pelos Principais Gases de Emissão</i> ..	38
2.6.2.1	<i>Óxidos de Nitrogênio</i> .....	38
2.6.2.2	<i>Óxidos de Enxofre</i> .....	39

2.6.2.3	Hidrocarbonetos .....	39
2.6.2.4	Material Particulado .....	39
2.7	ALTERNATIVAS PARA TRATAMENTO DE EMISSÃO DE CO <sub>2</sub> .....	40
2.7.1	<i>As influências no Meio de Cultivo</i> .....	42
2.7.1.1	O Dióxido de Carbono e o Carbono no Cultivo de Microalga .....	42
2.7.1.2	Os Óxidos de Enxofre (SO <sub>x</sub> ) No Cultivo De Microalgas.....	44
2.7.1.3	Os Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) No Cultivo De Microalgas .....	47
2.7.1.4	Os Metais Pesados no Cultivo de Microalgas .....	49
2.7.1.5	A Influência do pH no Meio de Cultivo .....	51
2.7.1.6	A Influência da Temperatura no Meio de Cultivo .....	53
2.8	<i>Acutodesmus obliquus</i> .....	54
2.9	COMPLEMENTO AO ESTADO DA ARTE .....	55
2.10	OBJETIVOS DA PESQUISA .....	59
2.10.1	<i>Objetivo Geral</i> .....	59
2.10.2	<i>Objetivos Específicos</i> .....	59
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
3.1	EXPERIMENTO I: CRESCIMENTO DO CULTIVO EM MEIO ARTIFICIAL..	61
3.1.1	<i>Meio CHU</i> .....	65
3.1.2	<i>O FBR Airlift</i> .....	66
3.2	EXPERIMENTO II: CRESCIMENTO CELULAR EM CULTIVO ALTERNATIVO.....	67
3.3	EXPERIMENTO III: CRESCIMENTO CELULAR EM CULTIVO ALTERNATIVO DE ALTO VOLUME .....	69
3.3.1	<i>FBR Compacto de 10 m<sup>3</sup> de Volume de Cultivo</i> .....	71
3.3.2	<i>Fixador de emissões</i> .....	72
3.3.3	<i>Trocador de Calor</i> .....	74
3.3.4	<i>Gerador de Energia Elétrico NPDEAS</i> .....	75
3.3.5	<i>Análise das Emissões Gasosas</i> .....	76
3.3.6	<i>Determinação do Número de Células no Cultivo</i> .....	76
3.3.7	<i>Espectrofotometria</i> .....	77
3.3.8	<i>Determinação da Concentração da Biomassa Seca No Cultivo</i> .....	78
3.3.9	<i>Produtividade de Biomassa Seca</i> .....	79
3.3.10	<i>pH nos meios de cultivo</i> .....	80
3.4	ANÁLISE DA BIOMASSA: LIPÍDIOS E ÁCIDOS GRAXOS .....	80

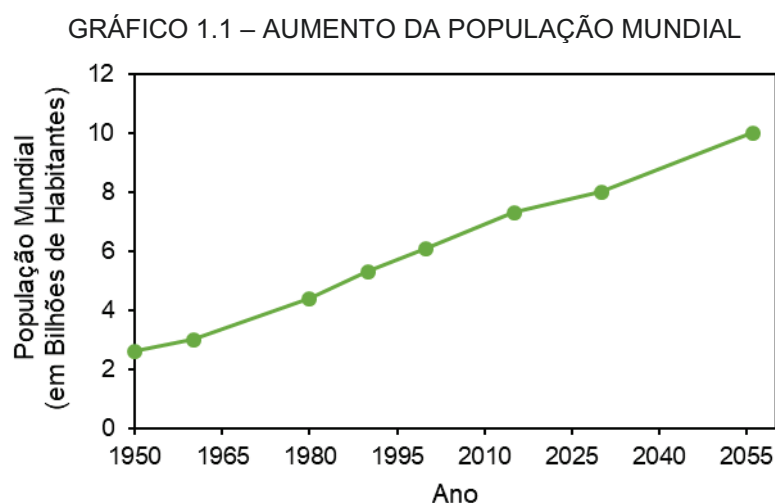
3.4.1	<i>Lipídios Totais</i> .....	80
3.4.2	<i>Ácidos Graxos</i> .....	82
3.4.2.1	Obtenção dos Estéres Metílicos .....	82
3.4.2.2	Cromatografia Gasosa – Identificação e Quantificação de Ésteres.....	83
3.5	BIORREMEDIAÇÃO DE NUTRIENTES .....	84
3.6	ANÁLISE DE INCERTEZAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	84
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>86</b>
4.1	EXPERIMENTO I: CRESCIMENTO DO CULTIVO EM MEIO ARTIFICIAL..	86
4.1.1	<i>Concentração dos Gases injetados</i> .....	86
4.1.2	<i>Crescimento Celular: Experimento I</i> .....	87
4.1.3	<i>pH nos Cultivos do Experimento I</i> .....	88
4.1.4	<i>Concentração da Biomassa Seca: Experimento I</i> .....	89
4.1.4.1	Produtividade de Biomassa: Experimento I .....	90
4.1.5	<i>Análise da Biomassa Seca</i> .....	93
4.1.5.1	Lipídios Totais: Experimento I .....	93
4.1.5.2	Identificação dos Ácidos Graxos: Experimento I .....	94
4.2	EXPERIMENTO II: CRESCIMENTO DO CULTIVO EM MEIO ALTERNATIVO.....	96
4.2.1	<i>Concentração dos Gases: Experimento II</i> .....	96
4.2.2	<i>Crescimento Celular no Experimento II</i> .....	99
4.2.3	<i>pH nos FBRs do Experimento II</i> .....	100
4.2.4	<i>Concentração de Biomassa Seca nos FBR do Experimento II</i> .....	101
4.2.5	<i>Análise da Biomassa Seca</i> .....	103
4.2.5.1	Lípidios Totais: Experimento II .....	103
4.2.5.2	Ácidos Graxos: Experimento II .....	104
4.2.6	<i>Biorremediação de Nutrientes: Experimento II</i> .....	105
4.3	EXPERIMENTO III: CRESCIMENTO CELULAR EM CULTIVO ALTERNATIVO DE ALTO VOLUME .....	107
4.3.1	<i>Vazão de Flúidos no Fixador de Emissões</i> .....	107
4.3.2	<i>Concentração dos Gases injetados: Experimento III</i> .....	108
4.3.3	<i>Concentração Celular: Experimento III</i> .....	110
4.3.4	<i>pH no Cultivo do Experimento III</i> .....	112
4.3.5	<i>Concentração de Biomassa Seca no FBR do Experimento III</i> .....	113
4.3.6	<i>Análise da Biomassa Seca</i> .....	114



4.3.6.1	Lipídios Totais: Experimento III .....	114
4.3.6.2	Ácidos Graxos: Experimento III .....	115
4.3.7	<i>Biorremediação de Nutrientes: Experimento III</i> .....	118
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>120</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>123</b>
	<b>ANEXO A – PARÂMETROS DO GERADOR</b> .....	<b>135</b>
	<b>ANEXO B – PARÂMETROS DO ANALISADOR DE GASES</b> .....	<b>136</b>
	<b>ANEXO C – CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO TESTO 350</b> .....	<b>137</b>
	<b>ANEXO D – CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DO PADRÃO DE ÉSTERES</b> .....	<b>139</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A população mundial na década de 1950 era de aproximadamente 2,6 bilhões de pessoas, enquanto que o ano de 2015 o número de pessoas que habitava o planeta já passava de 7,3 bilhões, representando um aumento de quase 180 %. A previsão para o ano de 2030, segundo relatório das Nações Unidas, é que a população ultrapasse a marca de oito bilhões no ano de 2030, chegando a dez bilhões em 2056 (GRÁFICO 1.1). Este crescimento gera um aumento pela demanda de energia, que hoje é baseada principalmente em fontes não renováveis como óleo de petróleo, por exemplo (DE SOUZA et al., 2015).



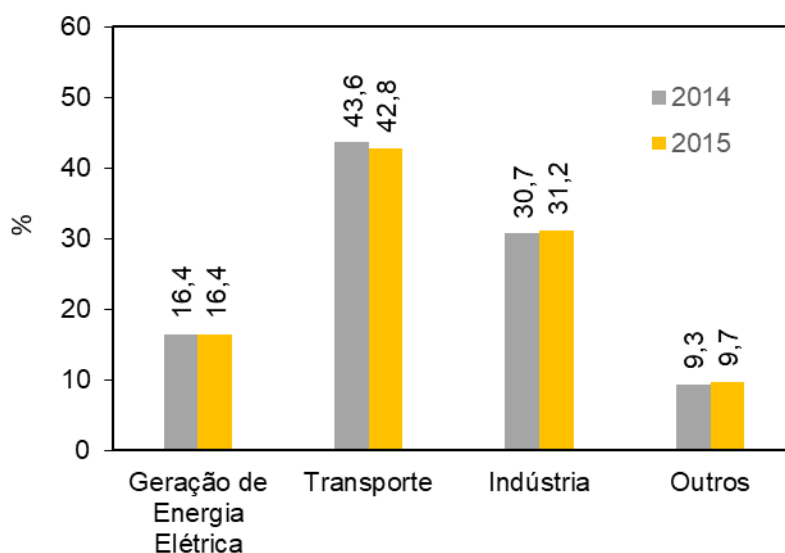
FONTE: Adaptado de WORLD POPULATION PROPECTS (UNITED NATIONS, 2016)

Estima-se que o consumo de petróleo é feito atualmente a uma taxa cem mil vezes superior à qual a natureza possa produzir (CHABBA & NETRAVALLI, 2003). Este alto nível de consumo elevou a preocupação com a possível extinção da principal fonte de energia utilizada pelo homem e estimulou a comunidade científica a pesquisar por fontes alternativas de energia ditas renováveis. Além do mais, outro estímulo para pesquisas de fontes de energia foi o alarde dos pesquisadores de que o consumo de energias provenientes de fonte fóssil, não renovável, é responsável pelas altas taxas de emissão de dióxido de carbono no ambiente e, conseqüentemente, pelo aumento do efeito estufa no planeta (KASIRI, ULRICH & PRASAD, 2015).

## 1.1 A EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NO BRASIL

No Brasil, somente no ano de 2015, mais de 463 milhões de toneladas de dióxido de carbono foram emitidas, sendo os setores de transporte e o industrial os maiores responsáveis por estas emissões segundo relatório do Ministério de Minas e Energia (2016) (GRÁFICO 1.2). Juntos, estes dois setores foram responsáveis por mais de 70 % das emissões deste gás. O setor de geração de energia elétrica é o terceiro na sequência de emissor de dióxido de carbono, correspondendo a cerca de 16 % das emissões totais.

GRÁFICO 1.2 – QUANTIDADE DE EMISSÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO NO BRASIL POR SETOR



FONTE: adaptado de RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, 2015

## 1.2 O PLANEJAMENTO BRASILEIRO DE ENERGIA NAS PRÓXIMAS DÉCADAS.

Compete ao Ministério de Minas e Energia (MME), por meio da Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético (SPE), o planejamento do setor energético brasileiro segundo o Decreto nº 7.798/2012. No sentido de planejamento da matriz de energia, dois pontos possuem relevância para a sociedade: o atendimento e respeito as questões socioambientais e a busca pela eficiência energética (PLANO NACIONAL DE ENERGIA, 2016).

Dentro do Plano Nacional de Energia (2016), uma das recomendações a serem seguidas até 2030 pelo MME é referente à consideração da agroenergia como uma contribuição importante para a solução dos problemas ambientais e de sustentabilidade do fornecimento de combustíveis, com menor impacto social e econômico para o consumidor. Neste contexto de agroenergia, a biomassa (que corresponde hoje a 9,1 % da matriz energética brasileira) pode ser um grande aliado. Isto porque, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), a biomassa é a maior fonte de energia renovável disponível e representa hoje 50 EJ de energia aproveitada com potencial para chegar 160 EJ no ano de 2050 (IEA, 2012).

### 1.3 A BIOENERGIA DE VEGETAIS E SUAS ALTERNATIVAS: A BIOMASSA DE MICROALGA.

A bioenergia é proveniente da biomassa e dela pode ser extraída a energia para geração de eletricidade ou aquecimento. No Brasil, além da geração destas duas formas de energia, o país é um dos maiores produtores de combustíveis oriundos de biomassa: os biocombustíveis. A biomassa tem alto potencial para a produção de diversos combustíveis, como o etanol e o biodiesel (HO, CHENG & CHANG, 2010) que hoje são extraídos da sacarose e do amido através da cana de açúcar e do milho, por exemplo, e de plantas com lignocelulose (i.e, palha de arroz e bagaço de cana). Entretanto, a produção de biomassa de material vegetal consome grandes áreas cultiváveis que poderiam ser utilizadas para a produção de alimentos, sofrendo críticas de alguns pesquisadores. Uma solução para minimizar este problema é a produção de combustível proveniente da biomassa de microalgas que necessita menor espaço para cultivo. Segundo Chisti (2007), a quantidade de biodiesel produzido por microalga é superior à quantidade produzida por outros vegetais tradicionalmente cultiváveis para este fim, como a soja, a palma e a canola, por exemplo. Além da quantidade de óleo ser maior em microalgas, estes organismos necessitam de uma área extremamente menor para seu cultivo.

A biomassa proveniente de microalgas para a produção de biocombustíveis tem sido chamada de terceira geração pela comunidade científica e sido focada na produção de biodiesel. No entanto, esta biomassa apresenta grande quantidade de carboidratos que faz dela um potencial para fermentação e produção de etanol (HO

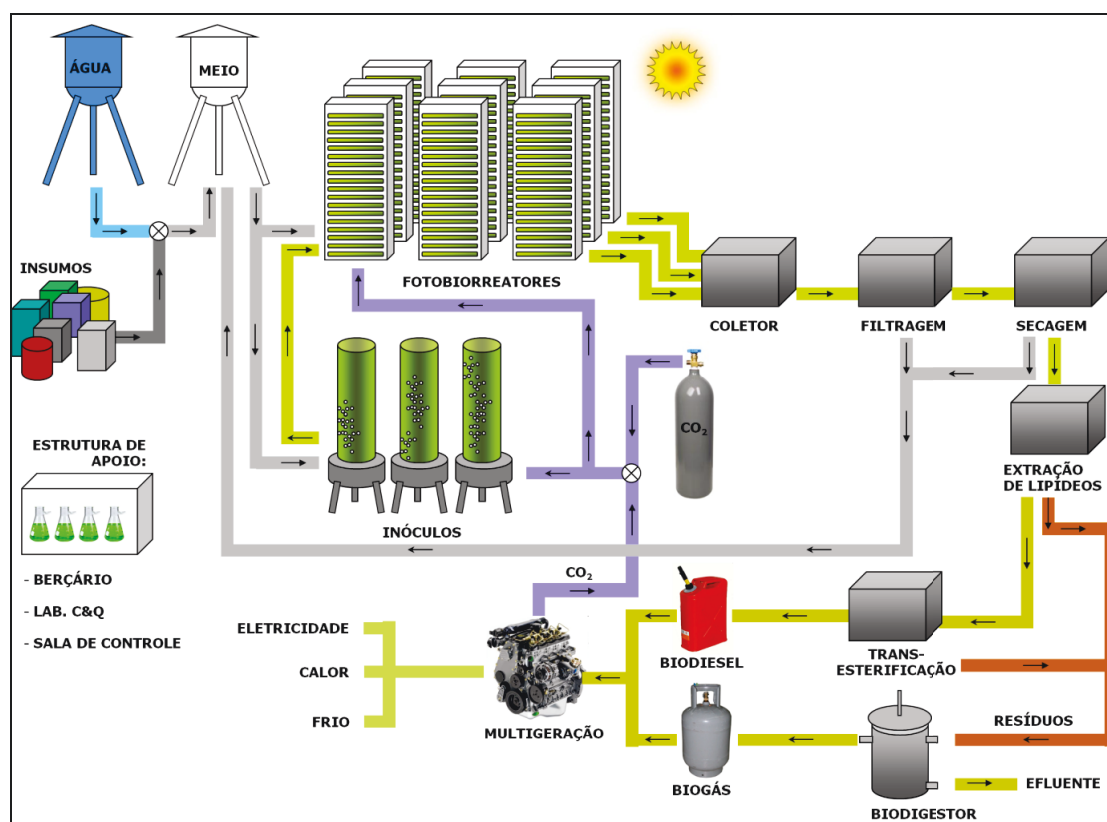
et al., 2013). A vantagem em se produzir microalga não reside unicamente na produção de biocombustíveis, reside também no fato de sua biomassa ser utilizada para produção de uma gama de produtos comerciais, como fármacos, suplementos alimentares, ração animal (LOURENÇO, 2006) e para mitigação de gases de emissão provenientes de fontes fixas, como as termoelétricas (HUANG et al., 2016).

#### 1.4 O SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÕES NA UFPR

O Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS), situado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), cultiva microalgas com a finalidade de obter óleo e, posteriormente, biodiesel. O objetivo é ser um centro autossustentável, produzindo toda a energia consumida a partir desses micro-organismos e, ainda, utilizá-los para tratamento das emissões do gerador de energia elétrica.

A FIGURA 1.1 revela o sistema global a que se destina o NPDEAS. Neste sistema, as algas são cultivadas em fotobiorreatores com água e meio de cultivo oriundo de dejetos suínos. A aeração dos fotobiorreatores pode ser realizada com a injeção de CO<sub>2</sub> proveniente do ar atmosférico ou proveniente da combustão do gerador. Após o crescimento das microalgas nos FBRs, as mesmas passam pelo processo de coleta, filtragem e secagem para posterior extração de lipídios. Os lipídios passam pelo processo de transesterificação para produção de biodiesel. A fermentação da matéria orgânica de microalgas pode gerar, ainda, etanol e metanol. Finalmente, os resíduos da biomassa e do cultivo são colocados em biodigestores para a produção de biogás. O objetivo desta dissertação é estudar a viabilidade de aumentar a biomassa dos fotobiorreatores compactos do NPDEAS usando gases de emissão provenientes do grupo gerador à Diesel de energia elétrica.

FIGURA 1.1 - FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS NO NPDEAS COM O CULTIVO DE MICROALGAS.



FONTE: adaptado de SATYANARAYANA et al. (2011)

## 1.5 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O texto desta dissertação segue uma estrutura lógica que se divide em cinco capítulos, sendo:

**Capítulo 1: Introdução.** Apresenta a introdução do tema relacionado à matriz energética e às emissões de dióxido de carbono do Brasil, buscando expor uma alternativa para a questão de energia e apresentando o contexto desta dissertação dentro das pesquisas realizadas no NPDEAS com o cultivo de microalgas.

**Capítulo 2: Revisão Bibliográfica.** Contém uma revisão bibliográfica sobre microalgas, sua definição e modo de cultivá-las para se obter biomassa proveniente delas. O capítulo apresenta uma breve revisão referente às pesquisas realizadas para utilização biotecnológica da biomassa de microalgas nas indústrias

farmacêuticas e de alimentos, além de apresentar seu potencial para produção de biocombustíveis. Por fim, o capítulo apresenta o estado da arte referente ao uso de culturas de microalgas para a mitigação de gases de combustão e como estes gases podem influenciar o cultivo destes microrganismos. Ao final do capítulo são apresentados os objetivos, geral e específicos, do trabalho e as estratégias empregadas para que estes possam ser atingidos.

**Capítulo 3: Materiais e métodos.** Apresenta uma explicação geral sobre os três experimentos realizados ao longo desta dissertação para que se possa atingir o objetivo geral a qual leva o título do trabalho. Os materiais e metodologias empregados em todos os experimentos são detalhados para que o leitor possa entender cada um dos métodos de análise e ensaio feitos nesta pesquisa. É neste capítulo que são apresentados como os erros experimentais e as análises estatísticas foram levantados.

**Capítulo 4: Resultados e discussões.** Destina-se à apresentação dos resultados e análises dos três experimentos realizados. É neste que são discutidos o potencial de aplicação da cultura de microalgas em larga escala para mitigação de gases de combustão bem como do potencial da biomassa obtida para a produção de biodiesel.

**Capítulo 5: Conclusão.** Realiza uma síntese dos resultados obtidos ao longo da dissertação e discute como estes contribuem para o estado da arte do uso de gases de combustão para aumento da produtividade de biomassa de microalgas e para futuras pesquisas envolvendo culturas destes microrganismos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 AS MICROALGAS

As microalgas são alguns dos seres vivos mais antigos na natureza e podem ser encontrados individualmente, em grupos ou cadeias e são a base da cadeia alimentar em ambientes aquáticos, sendo comumente chamados de plâncton (SATYANARAYANA et al., 2011). Sua importância é baseada na participação do balanço global de fotossíntese, pois são fotossintetizantes em grande parte, contribuindo para a produção primária do planeta. Somente no mar, mais de 90% da fotossíntese é realizada pelas microalgas (LOURENÇO, 2006). São microrganismos na faixa de 5-50 µm que se apresentam como autotróficos, procarióticos ou eucarióticos, e cujas células possuem uma composição bioquímica bem diversificada de carboidratos, lipídios, proteínas e ácidos graxos, variando entre as espécies existentes e variando entre as diversas maneiras de cultivo utilizada (CARDOSO<sup>1</sup> et al., 2011 APUD MIAO & WU 2006, ZAMALLOA et al., 2011).

A variedade de famílias de microalgas é bem extensa, tendo milhares de membros com grande capacidade de absorção de gás carbônico. Dentre estes seres estão as algas verdes (com cerca de 6000 a 8000 espécies) que são ricas em carboidratos, lipídios e proteínas; as algas vermelhas (com cerca de 4000-5000 espécies); as algas marrons (cerca de 1500 – 2000 espécies); as algas azuis, que são antigas fixadoras de gás carbônico e nitrogênio e as diatomáceas (cerca de 12000 espécies). Estas últimas são conhecidas pela alta capacidade de acumulação de lipídios (HUANG et al., 2015).

Estima-se que existam mais de 50.000 espécies de microalgas; porém, somente cerca de 30.000 se encontram descritas e estudadas na literatura (MOSTAFA, 2012).

Considera-se que a primeira utilização de microalgas pela espécie humana data de 2000 anos atrás na China, quando os chineses utilizavam a espécie *Nostoc* para alimentação em épocas de escassez de alimentos. Entretanto, o

---

<sup>1</sup> CARDOSO, A; VIEIRA, G; MARQUES, ANELISE. O uso de microalgas para a obtenção de Combustíveis. Revista Brasileira de Biociências. ISSN 1980-1990. 2011.



cultivo artificial para uso comercial destes seres vem sendo feito somente a partir da metade do século passado. Na década de 1950, por exemplo, o aumento da população mundial e uma previsão pessimista sobre a possível falta de proteína para alimentação humana levaram ao aumento de pesquisas com microalgas. (SPOLAORE et al., 2006).

## 2.2 A UTILIZAÇÃO COMERCIAL DE MICROALGAS: UMA INTRODUÇÃO A BIOTECNOLOGIA

A utilização de microalgas com fins comerciais apresenta-se bem diversificada em diversos campos; entretanto, esta utilização depende do meio de cultivo empregado para que se possa obter biomassa suficiente para gerar produtos com valor comercial. De acordo com Lourenço (2006), em se tratando de microalgas, a utilização diferencia-se dos meios de extrativismo vegetal e animal porque sua utilização é feita coletando estes seres da natureza e “domesticando-os” em meios de cultivo para torná-los utilizáveis. Dentre os usos mais comuns para o cultivo de microalgas está a produção de alimentos para animais e seres humanos, a extração de substâncias para uso farmacêutico, produção de corantes de alimentos, produção de cosméticos e uso como indicadores ambientais (LOURENÇO, 2006). Dentre os potenciais usos futuros estão a produção de bicomcombustíveis, tais como álcool, biogás e o biodiesel (MILANO et al., 2016) e bio-hidrogênio (XIA et al., 2015); no uso de tratamentos de efluentes aquáticos e na mitigação de gases poluentes emitidos por fontes fixas (HUANG et al., 2015), tais como geradores de energia elétrica e tratadores térmicos de resíduos sólidos urbanos (RSU).

Até o ano de 2006, o mercado de produção de biomassa proveniente de microalgas era em torno de 5000 toneladas por ano em base seca, gerando US\$ 1,25 bilhões em receitas anuais, sem considerar os produtos processados por elas. O sucesso com a cultura e produção de biomassa de microalgas depende da correta correlação entre a escolha da espécie a ser cultivada e os produtos que podem ser derivados dela (PULZ & GROSS, 2004).

Os tópicos seguintes trazem, de modo mais estrito, o contexto e a utilização biotecnológica de microalgas.

## 2.3 AS MICROALGAS NO CONTEXTO DE ENERGIA E BIOCOMBUSTÍVEIS

O aumento contínuo da população mundial leva a um consequente aumento da demanda por energia. Uma das formas de consumo de energia é por meio dos combustíveis de origem fóssil como o petróleo, não renovável, que é consumido a uma taxa maior do que a natureza consegue produzir (SATYANARAYANA<sup>2</sup> et al., 2011 apud NETRAVALI & CHABBA, 2003). Esta preocupação com a futura diminuição de combustíveis não renováveis abriu espaço para pesquisa com energias ditas renováveis, provenientes principalmente da biomassa de origem vegetal e de microalgas.

A energia proveniente de biomassa tem um potencial estimado para o ano de 2050 como sendo 150-450 EJ, sendo que esta energia atende ao aumento da demanda por energia em países como o Brasil, estimada num crescimento de 23 a 30 % até aquela data (SATYANARAYANA<sup>2</sup> et al., 2011 apud HUBER et al., 2006). Os combustíveis renováveis, tal como o biodiesel, são produzidos por meio da transesterificação do óleo contido na matéria orgânica de vegetais e microrganismos. Já o bioetanol é derivado da fermentação do carboidrato presente na biomassa e que foi produzida por meio do processo de fotossíntese, que necessitam de luz solar, ar e água e, portanto, pode ser considerado um combustível renovável. Entretanto, a produção de biomassa de material vegetal consome grandes áreas cultiváveis que poderiam ser utilizadas para a produção de alimentos. Uma solução para minimizar este problema é a produção de combustível proveniente da biomassa de microalgas que necessita menor espaço para cultivo. Além do mais, as microalgas podem ser encontradas em diversos tipos de habitats, podendo resistir a condições diversas de pH, intensidade de luz e temperatura (CHISTI, 2007). Para a produção de biodiesel proveniente de microalgas é necessário cultivar microalgas ricas em óleo (porcentagem de massa), com alta capacidade calorífica e em condições especiais que possibilitem seu crescimento. Estas condições especiais encarecem o preço do biocombustível produzido quando comparado ao biodiesel provido de biomassa tradicionais. Estas condições incluem as construções de chamados fotobiorreatores, os quais exigem alto investimento

---

<sup>2</sup> SATYANARAYANA, K; MARIANO, A; VARGAS, A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH.2011.

inicial. Além deste investimento, a produção de microalga exige a incidência de luz contínua, dióxido de carbono, água e sais inorgânicos que encarecem ainda mais o processo. Os elementos necessários no meio de cultivo incluem elementos essenciais como nitrogênio, fósforo, ferro e, em alguns casos, sílica (CHISTI, 2007).

### 2.3.1 *Vantagens do uso de microalgas como fonte de combustíveis*

As microalgas não apresentam caules nem folhas quando comparados aos vegetais superiores e tendem a ter maior facilidade no acesso ao gás carbônico e nutrientes gerando maior eficiência na conversão de energia solar em biomassa (MIRANDA et al., 2011; SCHENK et al., 2008). Segundo Miranda et al. (2011), as microalgas apresentam algumas vantagens quanto a produção de biocombustíveis devido ao fato delas:

- i. Apresentarem maior eficiência na fotossíntese;
- ii. Terem maior capacidade de remoção de CO<sub>2</sub>;
- iii. Possuírem manuseio mais fácil;
- iv. Terem versatilidade quanto ao meio de cultivo, que pode ser feito tanto em água salgada quanto doce;
- v. Terem possibilidade de cultivo em terrenos impróprios para cultura de alimentos;
- vi. Não possuírem produção sazonal; e
- vii. Possuírem a possibilidade para estimulação para acumulação de óleos e ou glicídios;

## 2.4 OUTRAS APLICAÇÕES BIOTECNOLÓGICAS PARA MICROALGAS DE IMPORTÂNCIA COMERCIAL

Além da produção de biocombustíveis as microalgas têm atual valor econômico para as indústrias de cosméticos, alimentos e para a cultura aquática.

#### 2.4.1 A Indústria de Cosméticos

Para a indústria de cosmético, por exemplo, as microalgas são utilizadas para a produção de creme anti-rugas por conter alta quantidade de ácidos graxos em sua composição que auxiliam na capacidade regenerativa da epiderme (SATYANARAYANA et al., 2011). Dentre as espécies mais utilizadas para o tratamento da pele estão as *Arthrospira* e a *Chlorella*, sendo que algumas empresas já até possuem seu próprio sistema de produção de microalgas, entre elas estão a LVMH, Paris, France and Daniel, Carnac, entre outras. A *Arthrospira* é usada para extrair uma proteína capaz de reparar os sinais de envelhecimento da pele e prevenir a formação de estrias. Já da espécie da *Chlorella vulgaris*, um extrato da espécie é capaz de estimular a síntese de colágeno e, portanto, aumentar a regeneração da pele e reduzir as rugas (SPOLAORE et al., 2006).

#### 2.4.2 A Indústria de Alimentos

A presença de proteínas na composição química das microalgas favorece seu uso, também, dentro da indústria alimentícia. Somente o alimento produzido com a microalga da espécie *Spirulina maxima* pode apresentar até 71 % de proteína em sua composição química. Em comparação, o leite, por exemplo, apresenta somente 26 % de proteína em sua composição química em base seca (SATYANARAYANA<sup>3</sup> et al., 2011 apud MIAO & WU, 2006). Para o uso direto na alimentação humana, as microalgas são processadas na forma de encapsulados com grande quantidade de vitaminas e proteínas ou se utiliza o pó proveniente delas para a fabricação de alimentos industrializados, tais como biscoitos, massas, bebidas e doces (LOURENÇO, 2006).

Devido a sua composição, a maioria da produção de microalgas é feita para alimentação humana e de animais, entretanto, moléculas puras podem também ser extraídas quando a concentração é relativamente alta. Dentre estas moléculas estão os ácidos graxos (tal como o ácido linoleico), os pigmentos (tais como o beta

---

<sup>3</sup> SATYANARAYANA, K; MARIANO, A; VARGAS, A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH

caroteno e a astaxantina), e estáveis isótopos bioquímicos ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^2\text{H}$ ) (SPOLAORE et al., 2006).

#### 2.4.3 *O Tratamento de Efluentes*

Outro potencial futuro para a utilização de culturas de microalgas está no tratamento de efluentes aquáticos, como o tratamento de água e esgoto. Hoje, o sistema de tratamento de água e esgoto consiste na remoção de material particulado e a posterior exposição a bactérias. De alguns anos para o presente, estudos sobre a utilização de microalgas ao invés de bactérias tem se mostrado promissor. Isso porque a utilização de microalgas possibilita seu crescimento e sua posterior utilização de biomassa enriquecida com os desejos encontrados neste meio além de ser um grande absorvedor de  $\text{CO}_2$ . A biomassa é então separada e utilizada em aplicações citadas anteriormente. Além destes benefícios, há estudos sobre a utilização de um sistema integrado de algas e bactérias com diversas finalidades, tais como a oxidação de material orgânico, remoção de nitrato, fosforo, amônio e precipitação de metais (LOURENÇO, 2006).

#### 2.4.4 *Tratamento de Emissões Gasosas*

Uma possibilidade da utilização de microalgas está na mitigação de gases de exaustão provenientes de fontes fixas, tais como incineradores de lixo, geradores estacionários de energia, gases de escape industriais entre outros que contém grandes concentrações de dióxido de carbono e podem ser metabolizados pelas microalgas para seu crescimento durante a fotossíntese. Segundo HUANG et al. (2016), a escolha da microalga para mitigação deve ser feita levando-se em consideração os seguintes aspectos:

- i. Alta taxa de crescimento.
- ii. Alta tolerância a  $\text{CO}_2$ .
- iii. Alta tolerância a poluentes tóxicos.
- iv. Baixa sensibilidade a temperaturas elevadas.
- v. Baixa sensibilidade a mudanças de pH.

A influência de cada gás presente na emissão, inclusive do CO<sub>2</sub>, no meio de cultivo de microalgas, será apresentada a partir do capítulo 2.7.1.

## 2.5 O MEIO DE CULTIVO

O termo **meio de cultivo** é usado para qualquer organismo que possa ser mantido vivo em condições artificiais e controladas de desenvolvimento. Este cultivo pode ter finalidades comerciais, como a obtenção da biomassa ou somente com fins de manutenção do organismo (LOURENÇO, 2006).

### 2.5.1 *A Diversas Maneiras de Cultivo de Microalgas*

Para o desenvolvimento e crescimento das microalgas dentro do meio de cultivo, vários fatores são descritos e conhecidos. Segundo Rosa (2011) os principais são:

- i. Fonte de carbono.
- ii. Macro nutrientes (por exemplo; fonte de nitrogênio ou fósforo).
- iii. Fonte de luz.
- iv. Micronutrientes.
- v. Temperatura.
- vi. pH.

Existem outros fatores que, dependendo da espécie utilizada, afetam ainda a cinética de crescimento destes microrganismos.

Todos estes fatores são analisados e empregados nas diferentes formas de cultivo que podem ser sistemas **abertos** ou **fechados**, sob **regime batelada**, **semicontínuo** ou **contínuo**. Além disso, as microalgas podem crescer utilizando carbono inorgânico, de modo autotrófico, ou com adição de carbono orgânico, de modo heterotrófico ou mixotrófico (MORAIS, 2011).

### 2.5.2 O Cultivo em Sistema Aberto

Os sistemas abertos simulam o habitat de microalgas e são os mais utilizados pelo seu baixo custo de construção e manutenção. Dos modelos mais usados, encontram-se os tanques de corrida, as lagoas circulantes e os tanques inclinados (BOROWITZAKA, 1999), todos eles com vantagens e desvantagens específicas.

FIGURA 2.1 – CULTIVO DE MICROALGA EM SISTEMA ABERTO

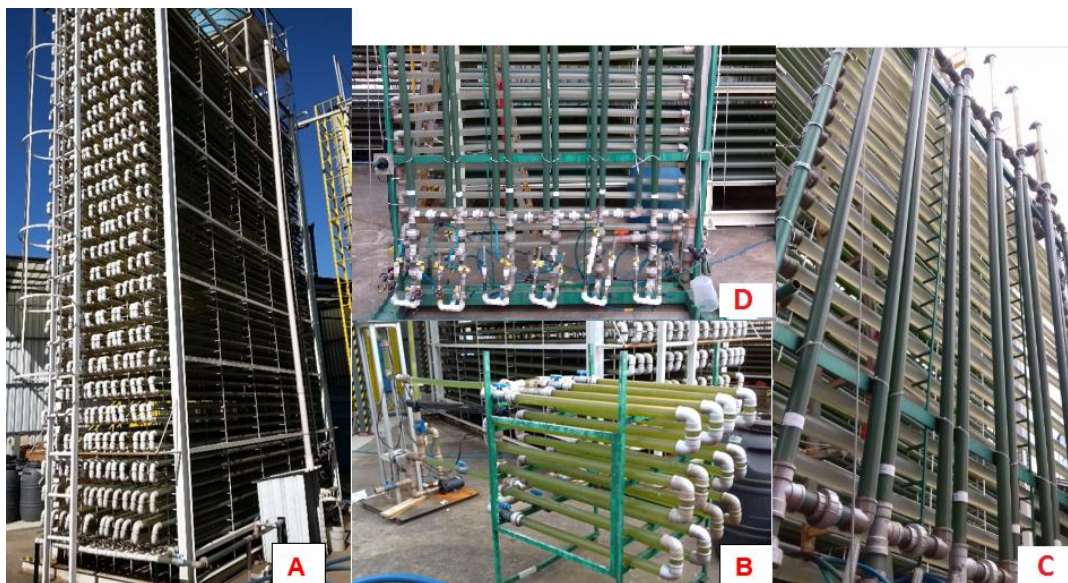


FONTE: BRONZATO (2012 apud SILVA, 2011)

### 2.5.3 O Cultivo em Sistema Fechado

Para os sistemas fechados, o cultivo se dá em equipamentos chamados de fotobiorreatores (FBRs), que tem por finalidade aumentar a luz disponível para cada célula. Entretanto sua construção é mais trabalhosa e, consequentemente, mais cara (SUAL & SARBATLY, 2012). Os fotobiorreatores apresentam diversas formas e são construídos em plásticos ou vidros para permitir a passagem de luz para realização da fotossíntese. Muitas vezes patenteadas, exemplos de fotobiorreatores para cultivo em regime fechado são mostrados na FIGURA 2.2.

FIGURA 2.2 – CULTIVO EM SISTEMA FECHADO

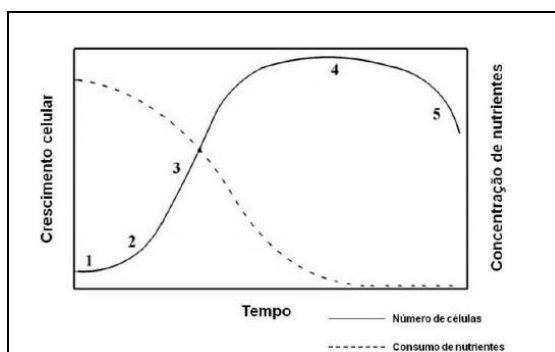


Fonte: O autor (2016)

### 2.5.3.1 O Regime de Cultivo em Bateladas

O regime de cultivo em batelada consiste em não adicionar nutrientes após a inoculação e cujo cultivo se encerra quando não há mais nutrientes ou quando a quantidade de microalgas produzidas seja a esperada. Esta forma de cultivo é composta em cinco fases (FIGURA 2.3) bem distintas de crescimento, a saber: a fase de adaptação, a fase exponencial, a fase de crescimento linear, a fase estacionária e a fase de declínio de crescimento (COUTTEAU, 1996).

FIGURA 2.3 - FASES DE CRESCIMENTO EM CULTIVO POR REGIME EM BATELADA



Fonte: SANTOS (2016, apud MATA; MARTINS; CAETANO, 2009)

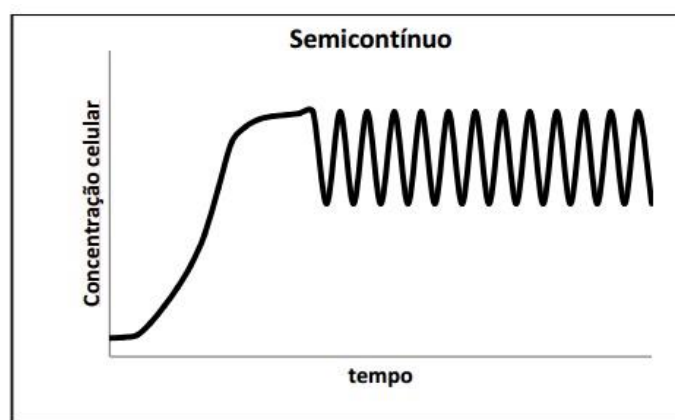


Nota-se que no cultivo em regime em batelada não é possível se obter uma alta produtividade de maneira constante, sendo que a maior produtividade é observada nos estágios iniciais de cultivo e normalmente não ultrapassa a marca de  $50 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$  (SANTOS, 2016 apud MATTOS et al. 2015; HENRICHI e IRAZOQUI, 2015; SANTOS et al., 2014).

#### 2.5.3.2 O Regime de Cultivo Semicontínuo

Diferentemente do regime em bateladas, o cultivo semicontínuo consiste na retirada de um certo volume de cultura de microalga. A substituição deste conteúdo é feita periodicamente a fim de que as células permaneçam em crescimento exponencial por um período superior (SANTOS, 2016).

FIGURA 2.4 - CRESCIMENTO CELULAR EM REGIME SEMICONTÍNUO



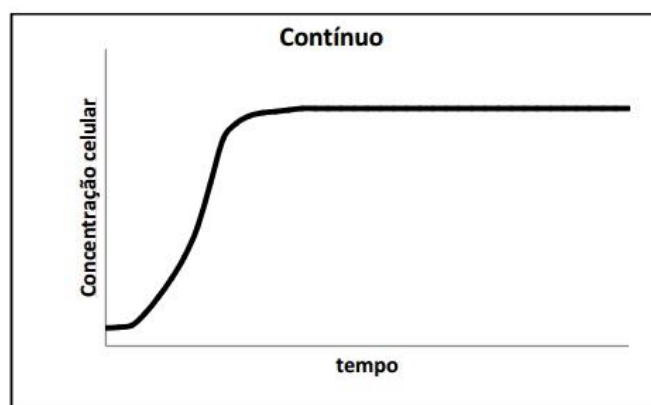
Fonte: SANTOS (2016)

#### 2.5.3.3 O Regime de Cultivo Contínuo

Por fim, o regime de cultivo contínuo é semelhante ao semicontínuo pois também há a retirada de uma fração da cultura cultivada, porém toda retirada é feita com substituição por meio mais fresco ao mesmo tempo. Esta ação de contínuas retiradas e substituições permite que o meio de cultivo permaneça sempre com baixas concentrações de células, evitando o sombreamento e aumentando a

produtividade, que pode ser mantida alta, sendo que a cultura está sempre recebendo um meio mais fresco, não passando por privações (SANTOS, 2016).

FIGURA 2.5 - CRESCIMENTO CELULAR EM REGIME CONTÍNUO



Fonte: SANTOS (2016)

## 2.6 MEIO DE CULTIVO DE MICROALGAS COMO MITIGAÇÃO DE GASES DE EMISSÃO

Para a produção de microalgas, carbono é o elemento químico essencial e o principal elemento de sua composição (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012).

Uma das maneiras feitas hoje para o cultivo e produção de microalgas consiste no fornecimento de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para se obter uma maior produtividade de biomassa destes organismos. O fornecimento de ar atmosférico não é suficiente para se obter uma alta produtividade de biomassa por causa da baixa concentração deste gás, que é de cerca de 380 ppm (MCGIN et al., 2011). Outra maneira de se tentar um maior fornecimento de carbono para o meio de cultivo consiste em comprimir o  $\text{CO}_2$  ou adicionar carbono inorgânico por meio de sais bicarbonatos. Entretanto, ambas técnicas são demasiadamente caras visto que, por exemplo, o quilograma de dióxido de carbono comprimido comercializado está na ordem de 30 a 40 (€) euros (cerca de R\$ 140) por tonelada e a necessidade de  $\text{CO}_2$  é na faixa de 1,3 a 2,4 kg por quilograma de biomassa seca (BECKER, 2008). Segundo Molina e colaboradores (2003) o preço com o fornecimento de dióxido de carbono comprimido corresponderia até 41 % dos custos com matéria prima para a

obtenção da biomassa proveniente de microalgas. Uma alternativa seria a utilização do gás carbônico proveniente da exaustão de gases de outros processos que detenham combustão. Esta prática mostra-se econômica e ambientalmente favorável, especialmente quando estes processos que emitem gás carbônico estão próximos dos meios de cultivo de microalgas (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012).

#### *2.6.1 Composição dos Gases de Exaustão Para Tratamento com Microalgas*

Os gases de exaustão provenientes de processos que detenham combustão não se limitam somente ao dióxido de carbono em si. Além destes, a combustão apresenta gases como o  $\text{SO}_x$  (óxidos de enxofre),  $\text{NO}_x$  (óxidos de Nitrogênio), ácido sulfídrico, monóxidos de carbono, hidrocarbonetos não queimados, metais pesados, ácidos halogênicos e materiais particulados. Enfim, gases de exaustão podem conter uma variada gama de composições. A maioria das pesquisas no meio científico sobre o cultivo de microalgas tem focado no aspecto do dióxido do carbono, porém para se estudar com profundidade a produção de microalgas, outros gases devem ser levados em consideração. Isto porque alguns gases são mais tóxicos para as microalgas, como o  $\text{SO}_x$ , e outros são metabolizados por estes seres vivos, como o  $\text{NO}_x$  (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012).

A vantagem ambiental em se utilizar gases de exaustão para cultivo e produção de microalgas baseia-se no fato de que a legislação limita a concentração de alguns gases proveniente do processo de combustão. Este limite é devido ao fato destes gases serem responsáveis pelo efeito estufa, pela qualidade direta do ar e por problemas como a chuva ácida. A vantagem ambiental então consiste em se poder utilizar estes gases no meio de cultivo e não os lançar diretamente na atmosfera, comprometendo a qualidade do ar e a legislação ambiental. Portanto, as microalgas podem ser utilizadas como uma espécie de filtro biológico ou como mitigação de gases causadores de efeito estufa.

Os potenciais tipos de gases presentes por fonte de emissão são apresentados na Tabela 2.1 e variam pelo tipo de fonte e pelo tipo de combustível utilizado.

TABELA 2.1 - COMPOSIÇÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO POR TIPOLOGIA DE FONTE DE EMISSÃO

<b>Fonte</b>	CO <sub>2</sub> /CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	PM <sup>(2)</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Hg,Cd	Metais e outros além de Hg e Cd	HCl, HF
Caldeiras e Fornos	X	X	X	X	X	X	X	X
Turbinas a gás	X	X	X <sup>(1)</sup>	X	X	X	-	-
Motores de Combustão Interna	X	X	X	X	X	-	X	X
Atividade de Refinaria	X	X	X	X	X	X	X	X
Fornos de Coque	X	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: Adaptado de Sofie, Vervaeren & Bonn (2012, apud TROZZI et al., 2010)

Legendas: (1) Não presente se for gás natural

(2) Material Particulado

## 2.6.2 Os Problemas Ambientais Causados Pelos Principais Gases de Emissão

O tipo de gás na exaustão é responsável pelo tipo de problema ambiental atrelado a ele. O dióxido de carbono, por exemplo, é apontado como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global (SIMON et al, 2015; KASIRI et al, 2015) e sua quantidade na composição é dependente da quantidade de hidrocarbonetos presente no combustível sofrendo combustão e dos parâmetros da queima. As seguir são apresentadas as influências que cada gás de emissão tem sobre o meio ambiente.

### 2.6.2.1 Óxidos de Nitrogênio

Os gases NO<sub>x</sub> são provenientes da reação de combustão com o ar atmosférico e a concentração durante a emissão é dependente principalmente da temperatura de combustão. Estes gases nitrogenados são responsáveis pela produção de chuva ácida, pelo *smog* fotoquímico e na formação de ozônio troposférico sobre regiões urbanas (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012). Embora estes gases não sejam responsáveis pelo efeito estufa, sua presença infere na incidência de radiação solar por catalisar a formação de O<sub>3</sub> troposférico (HOUGHTON et al., 2001).

#### 2.6.2.2 Óxidos de Enxofre

Os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) são emitidos quando há presença de enxofre, sulfeto de hidrogênio ou compostos orgânicos de enxofre no combustível sendo queimado. A proporção dos diferentes tipos de óxidos de enxofre dependerá principalmente da composição química do combustível e da temperatura de combustão. A presença destes gases na atmosfera está atrelada a formação da chuva ácida (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012).

#### 2.6.2.3 Hidrocarbonetos

Quando o combustível é queimado com pouco ar atmosférico ou em baixas temperaturas tem-se uma chamada combustão incompleta ou mistura rica em combustível. Este tipo de queima pode acarretar na emissão de gases como monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e em misturas complexas de hidrocarbonetos não queimados ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), tais como o metano ( $\text{CH}_4$ ). Estes hidrocarbonetos são diretamente responsáveis pelo efeito estufa e, conseqüentemente, aquecimento global. Além deste problema ambiental, alguns tipos de hidrocarbonetos são altamente cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos. A melhor maneira de reduzir esta emissão está, portanto, na otimização do processo de combustão do combustível (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012 apud NIESSEN, 2002).

#### 2.6.2.4 Material Particulado

O material particulado (MP) emitido devido à combustão é decorrente de reações químicas entre elementos químicos presentes no combustível, tal qual o potássio ou sódio com cloro ou enxofre liberados durante a queimada. Estas reações geram pequenas partículas que se agrupam e crescem via nucleação e condensação. A maioria dos metais pesados lançados devido a combustão são liberados como óxidos ou cloretos em associação a este material particulado (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012).

## 2.7 ALTERNATIVAS PARA TRATAMENTO DE EMISSÃO DE CO<sub>2</sub>

A concentração dos diferentes tipos de gases durante a combustão depende, então, de vários fatores, tais como a composição do combustível, da temperatura e da quantidade de ar na câmara de combustão. Como há legislações quanto à concentração dos gases emitidos, existem técnicas para controle ou tratamento destas emissões, que segundo Sofie, Vervaeren & Bonn (2012) são divididos em três categorias principais:

- i. Modificação ou tratamento do combustível.
- ii. Modificação dos parâmetros de combustão.
- iii. Controle de emissões pós-combustão.

Segundo ainda os autores, existem uma variada gama de tratamentos físicos, químicos e biológicos para o controle de emissões pós combustão. Somente para o gás CO<sub>2</sub>, sua separação para utilização no meio industrial apresenta várias maneiras de ser feita. O QUADRO 2.1 apresenta alguns métodos mais comuns descritos na literatura para captura e utilização do dióxido de carbono. Os métodos apresentados como EOR e ECBM são conhecidos como “recuperação de óleo e gás” e “recuperação por camada de carvão e metano”, respectivamente. O método do LPSA (acrônimo em inglês para processo de adsorção por modulação de pressão) é um método de separação de CO<sub>2</sub> de gases de combustão por meio do emprego de camadas adsorventes. Dentre os métodos, destaca-se a os fotossintéticos que incluem a produção das microalgas, isto porque a utilização de microalgas é dita como um dos métodos de mitigação direta devido ao fato de que o cultivo destes seres exige somente a fonte energética (carbono), incidência de luz solar e temperatura adequados (SIMON et al., 2015).

QUADRO 2.1 - MÉTODO DE CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

CO <sub>2</sub> EOR	CO <sub>2</sub> ECBM	LPSA	Métodos Químicos			Métodos Fotossintéticos	Métodos Eletroquímicos							
			Redução	Conversão Direta										
			HC's & CO	Álcool	Polímeros e Plásticos						Produtos químicos inorgânicos	Produtos químicos intermediários		
			<u>Algas e Microalgas</u>	Agricultura de Estufa	Processos Biológicos e Engenharia Microbiana						Energia renovável	Síntese Eletro Autotrófica	Síntese Eletro Microbiótica	Outros

em avaliar as possíveis alterações das propriedades e do crescimento de biomassa decorrentes da utilização destes gases de emissão no meio.

### 2.7.1 As influências no Meio de Cultivo

A influência de cada tipo de gás no meio de cultivo de microalgas e sua consequente dissolução no meio varia quanto à composição do gás, temperatura, modelo do fotobiorreator (FBR), presença de nutrientes no meio de cultivo, intensidade luminosa e espectro da luz. Os parâmetros de cultivo e alguns gases de interesse no meio de cultivo estudados por diversos autores são apresentados a seguir.

#### 2.7.1.1 O Dióxido de Carbono e o Carbono no Cultivo de Microalga

O carbono é o principal elemento químico presente na microalga, sua composição varia de espécie para espécie, conforme mostrado na Tabela 2.2. O carbono usado para construção celular é obtido através do processo de fotossíntese, em que o dióxido de carbono é a principal fonte.

TABELA 2.2 - COMPOSIÇÃO DE CARBONO POR ESPÉCIE DE MICROALGA

Espécie de Microalga	Quantidade de Carbono na Composição (%)
<i>Chlorella sp.</i> UK001	54
<i>Euglena gracilis</i>	65
<i>Scenedesmus obliquus</i>	49-51
<i>Chlorogleopsis sp.</i>	41

Fonte: Adaptado de SOFIE, VERVAEREN & BONN (2012)

O dióxido de carbono apresenta alta solubilidade em água, sendo de 1,5 g.L<sup>-1</sup> de água na temperatura de 25 °C e uma atmosfera. A solubilidade é dependente do pH no meio de cultivo e aumenta quando a pressão é incrementada e diminui quando se aumenta a temperatura ou tem-se maior concentração de sais (SOFIE,



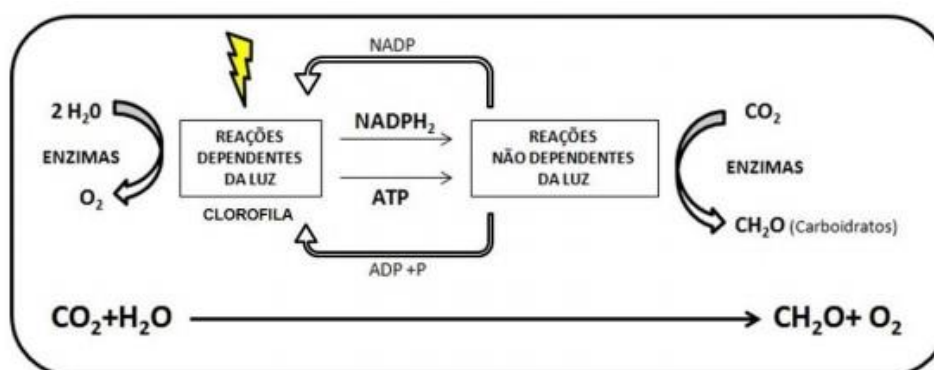
VERVAEREN & BONN, 2012). Portanto, a modificação destes parâmetros de forma proposital pode modificar a solubilidade de CO<sub>2</sub> conforme desejado.

Conforme Vargas (2013), a solubilidade do gás carbônico no meio de cultivo é dada pela Equação 1:

$$S_{CO_2} = 2.10^{-3} \cdot \frac{\text{kgCO}_2}{\text{kgH}_2\text{O} \cdot \text{bar}} \quad 1)$$

Como as microalgas são seres fotossintetizantes, elas utilizam o carbono inorgânico diluído no meio para a transformação em componentes orgânicos. O processo de fotossíntese é dividido em duas etapas (FIGURA 2.6), sendo uma dependente da luz e outra não. Nele, as células utilizam a luz solar para oxidar a água (fotólise), produzindo íons H<sup>+</sup> necessários para a formação das moléculas NADPH e ATP. Estas últimas moléculas são utilizadas na etapa que não depende de luz, também chamada de fase química, em que é produzido a glicose (MIYAWAKI, 2014).

FIGURA 2.6 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FOTOSSÍNTESE



Fonte: MIYAWAKI (2014)

O Processo de transformação na etapa química do CO<sub>2</sub> é feita utilizando a enzima ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase (abreviada de RuBisCo) por meio do ciclo de Calvin Benson.

Somente para a produção de 100 toneladas de biomassa de microalgas são fixadas aproximadamente 183 toneladas de gás dióxido de carbono pelo processo de fotossíntese (CHISTI, 2007). A incidência de gás carbônico no meio de cultivo de microalgas pode aumentar o crescimento celular ou diminuir dependendo da concentração. Pesquisas mostraram que certas espécies de microalgas podem ser cultivadas entre 10 a 15 % (v/v) de CO<sub>2</sub> (TANG et al., 2011).

Morais e Costa (2007) isolaram as microalgas da espécie *Scenedesmus obliquus* e *Chlorella kessleri*, encontradas próximas a uma planta termoelétrica e descobriram que elas aumentaram em quantidade quando sob influência de até 18 % (v/v) de CO<sub>2</sub> inserido no meio de cultivo. Estudos apontam, ainda, que a aumentando a concentração gradualmente de dióxido de carbono sobre o meio de cultivo pode levar a altas tolerâncias pelas microalgas dependendo da espécie (Cheah et al., 2015).

Duarte e colaboradores (2016), mostraram que a microalga cultivada da espécie *Chlorella fusca* LEB 111 apresentou a melhor eficiência de biofixação de CO<sub>2</sub> com concentrações de até 10 % deste gás incidindo no meio e taxa de crescimento específico de  $0,18 \pm 0,01 \text{ dia}^{-1}$ .

#### 2.7.1.2 Os Óxidos de Enxofre (SO<sub>x</sub>) No Cultivo De Microalgas

A presença de gases de enxofre ajuda a diminuir o pH do meio de cultivo e afeta diretamente o sequestro de dióxido de carbono pela microalga. Baixo pH no meio de cultivo aumenta, ainda, o gasto de energia para manter o balanço de ácido e base no ambiente intracelular (HUANG et al., 2016), sendo, portanto, indesejado no meio de cultivo.

Os óxidos de enxofre decorrentes da combustão de combustíveis apresentam-se nas formas de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> e sua proporção varia dependendo da composição química do combustível e da temperatura de queima. Entretanto, sabe-se que a composição de trióxido de enxofre fica em torno de 2 a 4 %, enquanto o restante se apresenta na forma de dióxido de enxofre (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012).

O gás SO<sub>2</sub> apresenta alta solubilidade em água, sendo variável dependendo da temperatura do meio. A Tabela 2.3 apresenta esta solubilidade para as temperaturas de 0 e 40 °C no meio.

TABELA 2.3 - SOLUBILIDADE DE SO<sub>2</sub> EM ÁGUA

Temperatura	Solubilidade de SO <sub>2</sub> para cada 100 g de H <sub>2</sub> O
0 °C	22,971 g
40 °C	5,881 g

Fonte: Adaptado de Sofie, Vervaeren & Bonn (2012)

A reação do dióxido de enxofre com a água do meio de cultivo se dá primeiramente com o SO<sub>2</sub> se dissolvendo com a água e formando o ácido sulfuroso.



O baixo pH apresentado é devido a dissociação posterior do ácido sulfuroso em íons de sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), em pH superior a 6, e íons bisulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em meios onde o pH permanece na faixa de 2 a 6.

Como o gás de emissão pode conter trióxido de enxofre, a reação para diminuição do pH ocorre também com o SO<sub>3</sub> se dissolvendo em água e formando o ácido sulfúrico, conforme a seguinte equação:



Entretanto, o ácido sulfúrico pode também ser formado pela oxidação do gás sulfuroso com o dióxido de enxofre no meio. A dissociação do ácido sulfúrico fornece o íon sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) em um meio com pH superior a 1,9 (SOFIE, VERVAEREN & BONN, 2012 apud STUMM & MORGAN, 1981).



Embora os gases de enxofre em quantidades elevadas diminuam o pH do meio, reduzindo a possibilidade de absorção de CO<sub>2</sub> pela célula da microalga, o enxofre é um elemento químico indispensável para o crescimento de microalgas, estando presente em proteínas, aminoácidos, vitaminas e ácidos nucleicos e atuando no metabolismo primário da célula (GIORDANO & RAVEN, 2014).

A questão que é foco de pesquisas com microalgas para mitigação de gases de exaustão é a influência dos gases de enxofre sobre o meio de cultivo a fim de não inibir o crescimento celular. Segundo Zhao e Su (2014), a maioria das espécies de microalgas apresentam inibição do crescimento de biomassa e de fixação de CO<sub>2</sub> quando a concentração deste gás é superior a 100 ppm nos gases de emissão. A Tabela 2.4 traz o exemplo da influência de dióxido de enxofre sobre a cultura de duas espécies de microalgas. Nota-se que a presença de 50 ppm de SO<sub>2</sub> no gás injetado no meio de cultivo com 15 % (v/v) de CO<sub>2</sub> já foi suficiente para se reduzir o crescimento de biomassa e a taxa de fixação de CO<sub>2</sub> por ambas espécies. Esta inibição do crescimento de célula é atribuída principalmente à redução do pH no meio.

Pesquisas recentes realizadas por Duarte e colaboradores (2016) mostraram a influência de gases SO<sub>2</sub> e NO sob o meio de cultivo de microalgas da espécie *Chorella fusca* LEB 111. Neste estudo, os autores isolaram esta espécie por ser encontrada próxima a uma estação termoeletrica no estado do Rio Grande do Sul e cultivaram-na com a injeção de gases a 10 % de CO<sub>2</sub> variando as concentrações de dióxido de enxofre e monóxido de nitrogênio. O cultivo foi feito em FBRs com volume de 1,8 litros em que se injetou gases durante um minuto em intervalos de 40 minutos durante 12 horas por dia, iluminado por lâmpadas artificiais de 40 W. Para a surpresa dos pesquisadores, a injeção de gases de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> até a concentração de 400 ppm para qualquer um dos gases não interferiu na taxa de fixação de gás carbônico do meio. Além destes resultados, os autores descobriram que a melhor eficiência de fixação de dióxido de carbono foi na injeção de 200 ppm de SO<sub>2</sub> e NO. Esta maior resistência em presença de concentrações mais elevadas de dióxido de enxofre pode ser atribuída a duas causas principais. A primeira é devido ao fato de que as microalgas foram retiradas próximas a uma fonte termoeletrica, o que já demonstrava uma resistência por parte da microalga em relação às concentrações elevadas de gases proveniente desta fonte (DUARTE et al., 2016; RADMANN et al., 2011). O outro motivo é relacionado ao fato que os experimentos foram conduzidos em escala controlada de gás na fase de crescimento exponencial da biomassa.

TABELA 2.4 - INFLUÊNCIA DE GÁS SO<sub>2</sub> EM MEIOS DE CULTIVO DE MICROALGAS

<b>Espécie de Microalga</b>	<b>CO<sub>2</sub> (%) /SO<sub>2</sub> (ppm)/NO (ppm)</b>	<b>SGR (1/d) <sup>a</sup></b>	<b>BPR (g/L/d) <sup>b</sup></b>	<b>CFR (g/L.d) <sup>c</sup></b>
<i>Nannochloris sp.</i>	15/0/0	0,700	0,256	0,482
	15/50/0	0,683	0,245	0,461
<i>Nannochloropsis sp.</i>	15/0/0	0,657	0,229	0,431
	15/50/0	0,619	0,207	0,390

FONTE: Adaptado de ZHAO & SU (2014).

LEGENDA: a – taxa de crescimento da biomassa de microalga.

b – taxa de produção de biomassa.

c – taxa de fixação de CO<sub>2</sub>.

Faltam dados na literatura, ainda, de como o crescimento de biomassa e a taxa de fixação de CO<sub>2</sub> se comportaria quando injetado gases de emissão diretamente da fonte emissora (do gerador, termoelétrica ou planta de produção de energia, por exemplo) no fotobiorreator de escala de engenharia, em que não é possível controlar a real concentração dos gases provenientes da combustão, nem de fatores adversos exteriores, como temperatura. Este tipo de experimento mostraria os reais potenciais de mitigação de gases por arte de microalgas para escalas industriais.

### 2.7.1.3 Os Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>) No Cultivo De Microalgas

Cerca de 95 % do volume dos óxidos de nitrogênios provenientes da combustão são encontrados na forma de NO, enquanto os 5 % remanescentes estão na forma de NO<sub>2</sub>. (HUANG et al., 2016).

Diferente do SO<sub>2</sub>, o monóxido de nitrogênio apresenta baixa solubilidade em água enquanto o dióxido de nitrogênio apresenta uma alta solubilidade (DORA et al., 2009). A Tabela 2.5 traz a solubilidade destes dois gases para a temperatura de 25 °C, notando-se que a solubilidade do NO<sub>2</sub> é cerca de 6600 vezes superior à solubilidade no NO.

TABELA 2.5 - SOLUBILIDADE DOS PRINCIPAIS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM ÁGUA

Temperatura	Solubilidade de NO para cada litro d'água	Solubilidade de NO <sub>2</sub> para cada litro d'água
25 °C	0,032 g	213,0 g

FONTE: Adaptado de DORA et al. (2009)

Quando qualquer um destes dois tipos de óxidos de nitrogênio são solubilizados em água, eles formam ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ou ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) conforme as equações seguintes:



Em meios de cultivo de microalgas em que o pH é mantido superior a quatro, o que normalmente ocorre na maioria deles, os íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> são os que se apresentam em maioria devido a dissociação dos ácidos nítrico e nitroso.



Semelhante ao que acontece com a presença excessiva de SO<sub>2</sub>, os óxidos de nitrogênio podem reduzir o pH do meio e influenciar na captura do CO<sub>2</sub> pela célula influenciando seu crescimento. Entretanto, a presença de NO<sub>2</sub> no meio tem um efeito positivo sobre crescimento celular da microalga até certos limites, enquanto concentrações até 300 ppm de NO mostram não apresentar impactos sobre o crescimento (HUANG et al., 2016). Segundo Sofie, Vervaeren & Bonn (2012) a tolerância à concentração de óxidos de nitrogênio depende muito da densidade celular do meio, da concentração no gás de emissão, do tipo de reator e das espécies sendo cultivadas.

Nos mesmos experimentos feitos por Duarte e colaboradores (2016) para se obter a reação do meio de cultivo sob influência de altas concentrações de SO<sub>2</sub>, os autores também descobriram que a espécie *Chorella fusca* LEB 111 não apresentou inibição de crescimento quando exposta a concentrações de até 400 ppm de NO.

Um outro estudo relevante sobre a influência da concentração de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> no meio de cultivo foi realizado por Radmann e colaboradores (2011). Neste estudo, os autores isolaram duas espécies de microalgas, a *Synechococcus nidulan* e a *Chlorella vulgaris*, ambas encontradas próximas à mesma termoelétrica dos estudos de Duarte et al. (2016), e as isolaram em laboratório para comparar com as espécies *Scenedesmus obliquus* e *Spirulina sp.* Os experimentos foram conduzidos em fotobiorreatores tubulares de dois litros de volume sob influência de uma lâmpada de 40 W (3200 Lux). A introdução de gases neste fotobiorreator foi feita utilizando válvulas solenóides para controlar a vazão de 540 mL.min<sup>-1</sup> durante a fase luminosa de operação. Os autores descobriram que sob injeção de 12 % (v/v) de CO<sub>2</sub>, 60 ppm de SO<sub>2</sub> e 100 ppm de NO a concentração de biomassa produzida foi maior na espécie *Spirulina sp* (1,59 g.L<sup>-1</sup>). Além deste resultado, os autores descobriram que a taxa de fixação diária de CO<sub>2</sub> foi semelhante entre as espécies *Spirulina sp* e *C. vulgaris*, de 15 e 14 %, respectivamente.

#### 2.7.1.4 Os Metais Pesados no Cultivo de Microalgas

O processo de combustão de vários tipos de combustíveis, principalmente o carvão de termoelétricas, é responsável também pela emissão de metais pesados/tóxicos no ar atmosférico. Este ar é inalado involuntariamente pelas pessoas, podendo causar irritações respiratórias ou doenças mais graves. Como a presença de metais pesados no ar é tóxica para a saúde humana, pesquisadores que têm estudado a mitigação de gases por meio de cultivo de microalgas também possuem preocupações sobre esta toxicidade nestes seres vivos e como a biomassa obtida varia em termos de quantidade de lipídios e carboidratos. Entretanto, estudos sobre metais tóxicos no meio de cultivo têm sido feitos em concentrações superiores às concentrações em que seriam encontrados nos gases de combustão, em baixo pH (1~ 6,5) e sob pequenos intervalos de tempo (de 20 a 300 min.) (NAPAN et al., 2015).

Um estudo feito por Napan e colaboradores (2015) investigou a influência de dez tipos de metais pesados no meio de cultivo de microalgas em quatro concentrações distintas e em escala laboratorial. A Tabela 2.6 traz estes metais, bem como da concentração típica encontrada em gases de emissão. Segundo os autores, estes metais foram escolhidos por serem encontrados nos gases de emissão derivados da combustão de combustíveis como o carvão. A concentração de 1x representa a concentração real de um gás de emissão e é o limite máximo teórico que as microalgas da espécie *Scenedesmus obliquus* suportariam no meio de cultivo.

TABELA 2.6 - CONCENTRAÇÃO DE METAL PESADO NO GÁS DE EMISSÃO

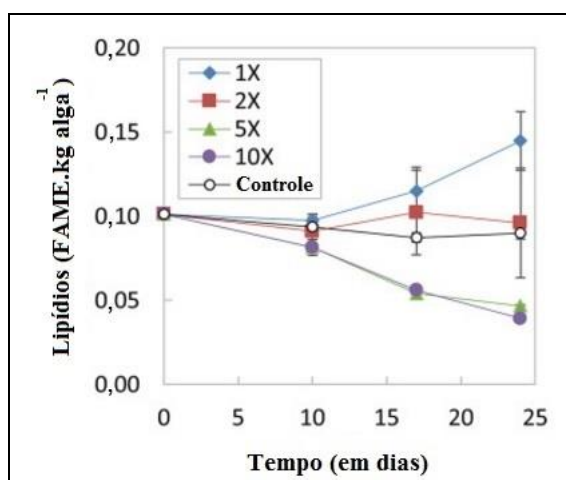
Metal Pesado	Fonte do Metal	Concentração (µM)
		1x
Arsênio	NaAsO <sub>2</sub>	1,04
Cádmio	CdCl <sub>2</sub>	0,13
Cobalto	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,27
Cromo	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,5
Cobre	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,06
Mercúrio	HgCl <sub>2</sub>	0,05
Níquel	NiCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,33
Chumbo	PbCl <sub>2</sub>	0,26
Selênio	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0,13
Zinco	ZnCl <sub>2</sub>	6,73

Fonte: Adaptado de NAPAN et al. (2015)

Os resultados encontrados neste estudo revelaram que concentrações até 1x nos gases injetados no meio de cultivo favoreceram o crescimento de microalgas e aumentaram a produção de lipídios na biomassa. No entanto, concentrações superiores a 1x inibiram o crescimento celular e a produção de lipídios de modo significativo. A FIGURA 2.7 apresenta o resultado do aumento ou inibição da produção de lipídios ao longo do tempo de cultivo para as concentrações utilizadas nos experimentos.



FIGURA 2.7 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NO GÁS DE EMISSÃO PARA A PRODUÇÃO DE LIPÍDIOS



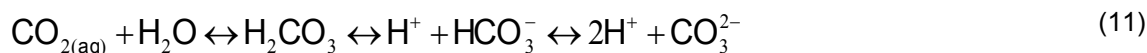
FONTE: Adaptado de NAPAN et al. (2015)

O efeito dos metais pesados decorrente do uso de gases de emissão tem efeito direto sobre a quantidade de biomassa de microalgas produzida, bem como da porcentagem de lipídios presente. Este efeito tem consequências econômicas, uma vez que os combustíveis oriundos de biomassa de microalga são dependentes destas quantidades. A avaliação do custo final e das propriedades dos combustíveis oriundos de microalgas usadas para mitigação de metais pesados ainda não foram bem detalhados na literatura. Além do mais, a absorção de metais pesados em excesso pelas microalgas limita seu uso posterior na produção de alimentos e medicamentos (HUANG et al., 2016).

#### 2.7.1.5 A Influência do pH no Meio de Cultivo

A variação do pH nos meios de cultivo de microalgas é decorrente da própria atividade metabólica destes organismos, do consumo de  $\text{CO}_2$  e da degradação dos metabólitos produzidos (VARGAS, 2013). O pH influencia a disponibilidade de vários elementos químicos que podem cristalizar e precipitar dependendo do seu valor. Baseado nisto, sabe-se que um pH próximo à neutro é preferível para a absorção de nutrientes pelas microalgas (LORENÇO, 2006).

Segundo Buehener e colaboradores (2009) a variação do pH no meio de cultivo pode ser explicada pela equação de dissolução do dióxido de carbono no meio de cultivo, mostrada a seguir:



O dióxido de carbono dissolvido no meio é transformado em ácido carbônico e depois é dissociado em íons  $\text{H}^+$  e bicarbonato. O bicarbonato é, então, dissociado em íons carbonato. A quantidade de bicarbonato, carbonato e ácido carbônico determina a variação do pH no meio de cultivo à medida que as células de microalga utilizam o  $\text{CO}_2$ . Isto porque o consumo de dióxido de carbono desloca o equilíbrio químico para a esquerda da Eq. 11, fazendo com que o pH aumente. Durante o crescimento, a microalga ainda necessita de  $\text{CO}_2$  para a realização da fotossíntese, o que pode ser feito com dissolução do íon bicarbonato, conforme a equação a seguir:



A liberação dos íons hidroxila faz também com que o pH aumente. Portanto, à medida que a microalga vai crescendo durante seu cultivo, o pH tende de aumentar.

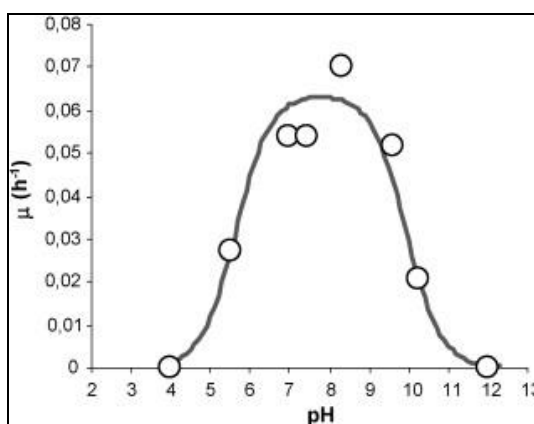
Um pH ótimo para o meio de cultivo de microalgas normalmente fica em torno de 6-9 (PÉREZ et al., 2008); entretanto, a injeção de gases de emissão contendo  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{CO}_2$  pode fazer com que o pH reduza para valores inferiores a cinco (< 5) dependendo da vazão de gás no líquido (HUANG et al., 2016).

Segundo estudos de Pérez e colaboradores (2008) a velocidade de crescimento celular ( $\mu$ ) por hora é máxima para um valor de pH 7,8 para a espécie *P. tricornutum* (GRÁFICO 2.1). Entretanto, para valores que situam entre 6 e 9, o crescimento é favorável e não apresenta variações significativas.

Por definição, pH é definido pelo negativo do logaritmo da concentração de íons  $\text{H}^+$  no meio, através da equação:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (13)$$

GRÁFICO 2.1 - CRESCIMENTO CELULAR DE CULTURAS DE *Phaeodactylum tricornutum* EM FUNÇÃO DO PH



FONTE: PÉREZ et al. (2008)

Como comentado anteriormente, a solubilização dos gases  $SO_x$  e  $NO_x$  no meio acidifica o meio aquoso, liberando íons  $H^+$ , aumentando por consequência a acidez do cultivo. A fim de controlar o pH em fotobiorreatores, pode-se controlar a taxa de dissolução do gás à medida que as microalgas vão consumindo para seu crescimento. Além disto, pode-se utilizar soluções tampão para controle do pH; porém, seu uso diminui a viabilidade econômica uma vez que o aproveitamento pelas microalgas no meio de cultivo é reduzido (SANTOS, 2016).

#### 2.7.1.6 A Influência da Temperatura no Meio de Cultivo

Não diferente dos outros seres vivos, as microalgas apresentam atividade metabólica e velocidade de crescimento dependente de um intervalo ótimo de temperatura. A resistência quanto à variação em relação a esta temperatura depende da espécie estudada. Além do mais, a temperatura é fator que influencia na produção de lipídios e na composição deles encontrada (WANG et al., 2016), consequentemente, influenciando na quantidade e qualidade do combustível oriundo desta biomassa.

Para que a microalga apresente um crescimento ideal, o meio de cultivo deve estar na faixa de temperatura de 15 a 26 °C. A variação em relação a este valor influencia na solubilidade do  $CO_2$  no meio e na atividade fotossintética do organismo. (HUANG et al., 2016). Portanto, a temperatura do gás de emissão não pode estar

alta a ponto de aumentar significativamente a temperatura do meio de cultivo e diminuir a solubilidade do gás carbônico do meio, inibindo o crescimento celular.

Segundo Ono e Cuello (2007), algumas espécies de microalgas, chamadas de termofílicas, têm maior capacidade de resistir a altas temperaturas e são de grande interesse para a mitigação de gás carbônico proveniente diretamente de instalações industriais. No experimento realizado por estes autores, a espécie *Chlorogleopsis sp.* foi capaz de crescer em meio de cultivo de 50 °C com injeção de gás carbônico em 5 % (v/v).

Para manter a temperatura de emissão a um máximo aceitável para o cultivo de microalgas, faz-se necessário resfriar os gases antes da entrada nos fotobiorreatores ou se investir em trocadores de calor que mantenham o meio de cultivo sempre a uma temperatura constante. Estes equipamentos, embora aumentem o crescimento da biomassa, encarecem os gastos com cultivo.

## 2.8 *Acutodesmus obliquus*

A microalga da espécie *Acutodesmus Obliquus* é a mais comum representante do gênero das algas verdes, sendo comum em coletas de água (BICUDO & MENEZES, 2013). Pertence ao gênero *Acutodesmus* e foi recentemente transferida do gênero *Scenedemus* (SANTOS, 2016). Esta espécie apresenta qualidades quanto à taxa de fixação de gás carbonico, sendo uma espécie de interesse para a mitigação deste gás (TANG et al., 2011). Além disto, tem sido usada para o tratamento de resíduos provenientes de dejetos suínos – biorremediação- devido ao fato destes possuírem grande quantidade de nitrogênio e fósforo que, se depositados diretamente no meio ambiente, podem causar graves problemas ambientais (TAHER, 2013; WANG et al., 2016).

Esta espécie é comumente encontrada na água tratada da cidade de Curitiba-PR e possui uma quantidade significativa de lipídios (entre 11 e 20 % em cultivos padrões e até 70 % em cultivo otimizado), revelando um potencial para a produção de biodiesel (OLIVEIRA, 2013).

A *Acutodesmus obliquus* é cultivada nos laboratórios do NPDEAS desde o ano de 2008 e é parte do objeto de pesquisa. Os mais atualizados estudos

realizados nos últimos anos com esta espécie e correlacionados ao objetivo desta dissertação é mostrado no quadro seguinte:

QUADRO 2.2 – Utilização para Microalga da Espécie *Acutodesmus obliquus*

Objetivo de Estudo	Microalga	Autores (Artigos e Dissertações)
Mitigação de Gases De Emissão	<i>Acutodesmus obliquus</i> ( <i>Scenedesmus obliquus</i> )	SIMON et al (2015), TANG et al (2011), YUN et al (2016), RADMANN et al (2011), NAPAN et al (2015), MORAIS & COSTA (2007)
Produção de Biocombustível	<i>Acutodesmus obliquus</i> <i>Scenedesmus dimorphus</i>	YUN et al (2016), MIRANDA (2011), CHNG, CHAN & LEE (2016)

FONTE: O autor (2016)

## 2.9 COMPLEMENTO AO ESTADO DA ARTE

Além dos estudos detalhados anteriormente referentes ao uso de gases de exaustão para mitigação de gás carbônico ou de metais pesados em cultivos de microalgas, outras pesquisas têm sido realizadas com o intuito de analisar o potencial de vários tipos de fotobiorreatores e distintas espécies de microalgas no emprego de tratamento dos gases de emissão provenientes de fontes fixas. A Tabela 2.7 traz uma compilação das principais pesquisas realizadas a partir do ano de 2010 com relação ao uso de microalgas para mitigação de gases de combustão em meio de cultivo fechados, ou seja, em fotobiorreatores. Nota-se que a maioria delas foram realizadas em fotobiorreatores com volumes de cultivo inferiores a 5 L; ou seja, em escala laboratorial, em que a luminosidade e temperatura podem ser rigorosamente controlados. No entanto, nos dois últimos anos, algumas pesquisas têm aumentado a escala dos fotobiorreatores para até 100 L, como é o trabalho realizado por Pavlik e colaboradores (2017). Outro fato que chama a atenção é a pluralidade de espécies que já foram utilizadas, sendo as da espécie *Chlorella* a mais empregada.

Dentre os tipos de fotobiorreatores empregados, variam-se desde pequenos balões laboratoriais (balão volumétrico) até FBRs com formato tubular vertical, coluna de vidro, sacos de PVC ou customizados.

Dentre os gases que são testados no cultivo de microalgas, a maioria provem de simulações das fontes fixas estudadas; isto é, os autores medem ou obtêm os dados das concentrações de uma usina termoelétrica (Radmann et al., 2011) ou de produção de cimento (Lara-Gil, Guerreiro e Pacheco, 2016), por exemplo, e usam estas concentrações para injetar nos cultivos das microalgas a fim de avaliar o comportamento. Isto não significa que as emissões são diretamente colocadas no cultivo e que as microalgas estão mitigando as mesmas. O presente trabalho propõe o estudo de um sistema para o tratamento de emissões provenientes de um gerador de energia elétrica movido a diesel, em que os gases não passam por nenhum tipo prévio de filtragem e que possam ser diretamente empregados em meio de cultivos em larga escala (de até 10 m<sup>3</sup>) a fim de complementar a literatura.

TABELA 2.7 - REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Continua

Gases	Concentração	Fonte do gases	Espécie de Microalga	Volume de Injeção	Volume do Fotobiorreator (Tipo de FBR)	Autor(es)
CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NO	12% (v/v) 60 ppm 100 ppm	Simulação da condição de uma termoelétrica	<i>Chlorella</i> , <i>Scenedesmus</i> , <i>Spirulina</i> , <i>Synechococcus</i>	540 mL.min <sup>-1</sup>	2 L (Tubular)	Radmann et al., 2011
CO <sub>2</sub>	3,5,10,5,9 % (v/v)	-	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>P. subcapitata</i> , <i>S. salina</i>	0,5 vvm <sup>(a)</sup>	500 mL (Balão)	Gonçalves et al., 2016
CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	15,65% (v/v) 10,63 % (v/v) 130 ppm	Indústria de produção de óleo	<i>Chlorella sorokiniana</i>	0,33 vvm	1,4 L (airlift e coluna de bolhas)	Kumar, Banerjee e Das, 2014
CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NOx CO	3-6 % 12 % 22 ppm 1.4 ppm	Planta de geração de energia e calor	<i>Haematococcus pluvialis</i>	0,5 L.min <sup>-1</sup>	5 L (Vertical tubular com bolhas)	Choi et al., 2017
CO <sub>2</sub>	10, 15, 20 % (v/v)	Simulado	<i>Chlorella sp</i> , <i>Isochrysis sp</i> , <i>Amphidinium carterae</i>	0,1; 0,2; 0,3 vvm	1 L (Coluna de bolhas)	Zhao et al., 2015
CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NO	25 % (v/v) 200 ppm 800 ppm	Simulação de uma indústria de cimento	<i>Desmodesmus abundans</i>	0,1 vvm	3 L (Customizado )	Lara-Gil, Guerreiro e Pacheco, 2016
CO <sub>2</sub>	2,5; 5; 7,5 e 10 %	Planta de geração de energia	<i>Chlorella sp.</i>	0,5 vvm	0,5 L (coluna de vidro e bolhas)	Yadav et al., 2015
CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NO Cinzas	10 % (v/v) 200 ppm 200 ppm 40 ppm	Simulação da condição de uma termoelétrica	<i>Chlorella Fusca</i>	0,05 vvm	1,8 L (Tubo vertical de acrílico)	Duarte et al., 2016

Gases	Concentração	Fonte do gases	Espécie de Microalga	Volume de Injeção	Volume do Fotobiorreator (Tipo de FBR)	Autor(es)
CO <sub>2</sub>	10 e 20 % (v/v)	Simulado	<i>Chlorella sp</i> , <i>Scenedesmus sp</i> , <i>Botryococcus sp</i> , <i>Nannochloropsis sp</i> .	0,5 vvm	0,5 L (Frasco de vidro)	Thawechai et al., 2016
CO <sub>2</sub>	2 % (v/v)	Simulado	<i>Chlorella vulgaris</i>	Dados em velocidade de gás de entrada	20 L (airlift)	Sadeghizadeh et al., 2016
CO <sub>2</sub>	7,6 ± 0,8 % (v/v)	Queima de gás natural	<i>Chlorella vulgaris</i> 395	0,04 m <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	100 L (Fotobiorreator Piloto patenteado)	Pavlik et al., 2017
CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NO Cinzas	10 % (v/v) 60-200 ppm 100-200 ppm 0-40 ppm	Simulação da condição de uma termoelétrica	<i>Synechococcus nidulans</i> LEB 115	0,05 vvm	1,8 L (Tubular vertical de acrílico)	Duarte & Costa, 2017
CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CO NO <sub>x</sub> H <sub>2</sub> S	2,9 % (v/v) 8,9 ppm 1583 ppm 53,9 ppm 12,9 ppm	Gerador de Energia Elétrica	<i>Acutodesmus Obliquus</i>	1, 2, 3 L.min <sup>-1</sup>	11 L (Airlift)	Côrrea et al., 2017
CO <sub>2</sub>	11 - 30 - 50 % do gas de emissão 1,1 % (v/v) – 3,3% (v/v) – 5,5% (v/v) CO <sub>2</sub>	Combustão de Carvão de uma termoelétrica	<i>Mistura de Espécies</i>	20 L.min <sup>-1</sup>	30 L (Sacos transparentes de polietileno de formato cônico)	Aslam et al., 2017
CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NO + N <sub>2</sub>	15 % (v/v) 200 ppm 100 ppm	Simulado	<i>Scenedesmus raciborskii</i> WZKMT	50 mL.min <sup>-1</sup>	1 L (Coluna de Vidro)	Li et al., 2015

Fonte: O autor (2017)

Legendas: (a) volume de gás por volume de trabalho por minuto



## 2.10 OBJETIVOS DA PESQUISA

### 2.10.1 *Objetivo Geral*

O objetivo geral desta dissertação é estudar a viabilidade da utilização dos gases de emissão provenientes de um gerador de energia elétrica de 55 kVA para aumento da biomassa em fotobiorreatores compactos de alto volume.

### 2.10.2 *Objetivos Específicos*

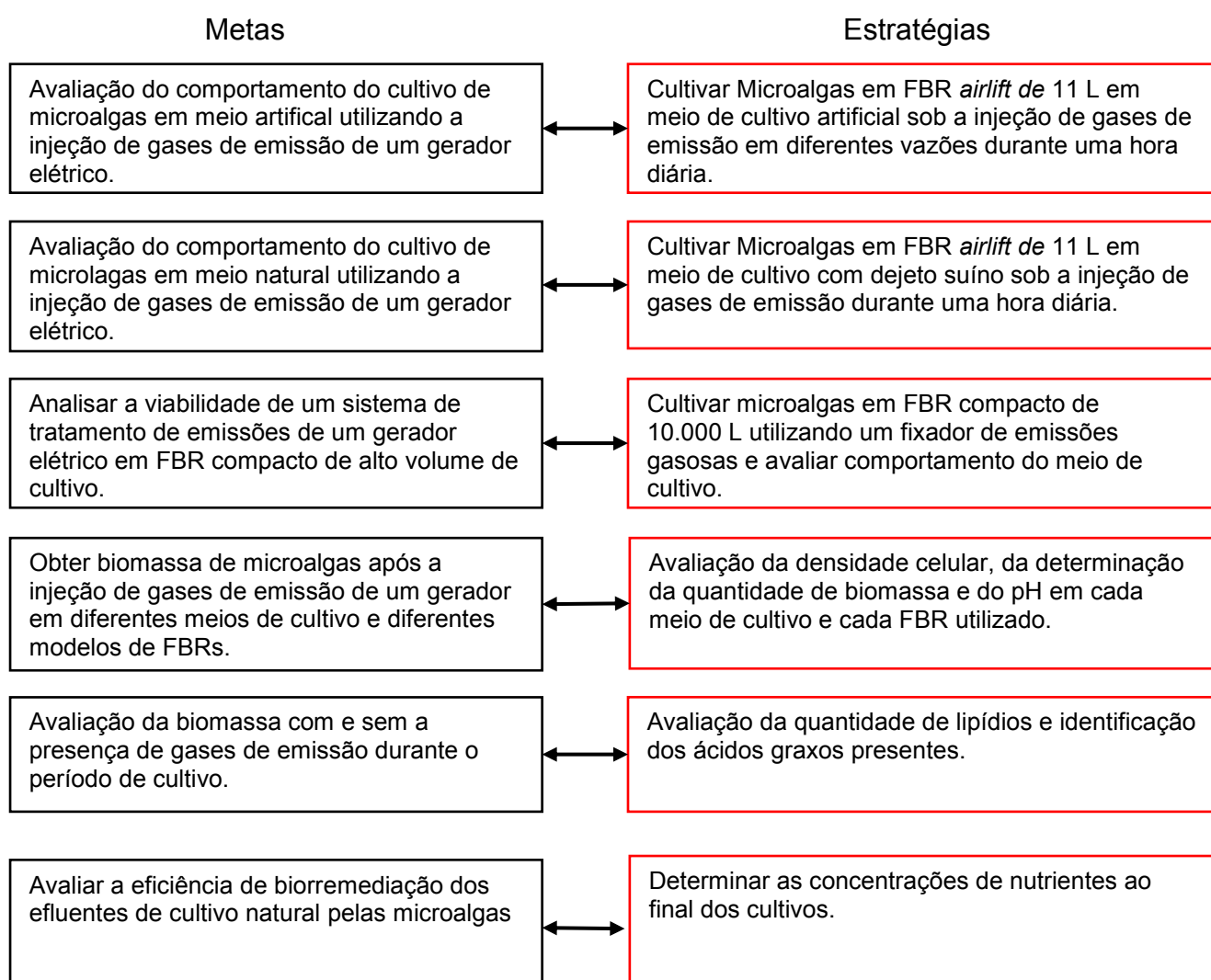
Os objetivos específicos estabelecidos para o trabalho são:

- a) Avaliação do crescimento celular e de biomassa de microalgas em um fotobiorreator do tipo *airlift* utilizando meio de cultivo artificial CHU e a injeção de gases de emissão de um gerador de energia elétrica durante uma hora por dia.
- b) Avaliação do crescimento celular e de biomassa de microalgas em um fotobiorreator do tipo *airlift* utilizando dejetos suíno como meio alternativo e a injeção de gases de emissão de um gerador durante uma hora por dia.
- c) Avaliação do crescimento celular e de biomassa de microalgas em um fotobiorreator compacto de alto volume utilizando dejetos suíno como meio alternativo e a injeção de gases de emissão de um gerador durante uma hora por dia.
- d) Avaliação da variação da concentração dos gases de emissão antes e depois de passarem pelo meio de cultivo com microalgas.
- e) Avaliação da biomassa obtida com e sem gases de exaustão durante o período de cultivo em meios artificial e alternativo em relação a quantidade de lípidos e ácidos graxos.

- f) Avaliação da biorremediação de nutrientes pelas microalgas ao final do cultivo em meio natural em FBRs do tipo *airlift* e compactos de alto volume de cultivo.

A FIGURA 2.8 correlaciona os objetivos específicos estabelecidos com as estratégias traçadas para realizá-los.

FIGURA 2.8 - METAS E ESTRATÉGIAS DE TRABALHO



FONTE: O autor (2017)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é destinado à descrição dos materiais usados, bem como da metodologia e dos experimentos empregados para análise dos resultados.

Antes de estender a análise de tratamento de emissões em escala de engenharia, faz-se necessário um estudo da viabilidade técnica em escalas menores. Para tanto, antes da avaliação do sistema de acoplamento de gases de emissão em um fotobiorreator de 10.000 litros de cultivo, pretende-se avaliar o crescimento em fotobiorreatores menores, com 11 litros de cultivo, tanto com meio de cultivo artificial (sintético) quanto com meio de cultivo natural (alternativo).

Para a avaliação em escalas menores até a escala de engenharia que se propõem esta dissertação, três experimentos são realizados. O experimento, os equipamentos de medição, os projetos e as práticas empregadas em laboratórios são detalhados a seguir.

#### 3.1 EXPERIMENTO I: CRESCIMENTO DO CULTIVO EM MEIO ARTIFICIAL

O objetivo do experimento I é avaliar o potencial de crescimento celular de microalgas da espécie *Acutodesmus obliquus* em FBRs do tipo *airlift* em um meio de cultivo artificial utilizando meio CHU (ABNT NBR 12648, 2004), em que se diminui o risco de competição das células de microalgas com patógenos externos. O meio de cultivo é avaliado segundo parâmetros de crescimento de biomassa, absorbância e número de células, em que se compara a injeção de gases de emissão em duas vazões distintas: 1 L.min<sup>-1</sup> e 2 L.min<sup>-1</sup> durante uma hora por dia. No restante do dia, as microalgas recebem ar atmosférico a uma vazão de 4 L.min<sup>-1</sup>. A escolha de uma hora como tempo para injeção de gases foi feita porque o gerador opera poucas horas por ano (cerca de 8 horas anuais), sendo necessário poucas horas de tratamento de gases. Os detalhes dos parâmetros de vazão de ar atmosférico e gases de emissão são detalhados na Tabela 3.1. O experimento foi realizado entre os dias dois e dezesseis de março de 2017.

TABELA 3.1 - PARÂMETROS DE INJEÇÃO DE GASES NO EXPERIMENTO I.

Nomenclatura	<i>Injeção de Gases do Gerador / Tempo de injeção</i>	<i>Injeção de ar atmosférico / Tempo de Injeção</i>
2 L.min <sup>-1</sup>	2 L.min <sup>-1</sup> 1 hora diária	4 L.min <sup>-1</sup> 23 horas diária
1 L.min <sup>-1</sup>	1 L.min <sup>-1</sup> 1 hora diária	4 L.min <sup>-1</sup> 23 horas diária
0 L.min <sup>-1</sup>	0 L.min <sup>-1</sup>	4 L.min <sup>-1</sup> 24 horas diária

Fonte: O autor (2017)

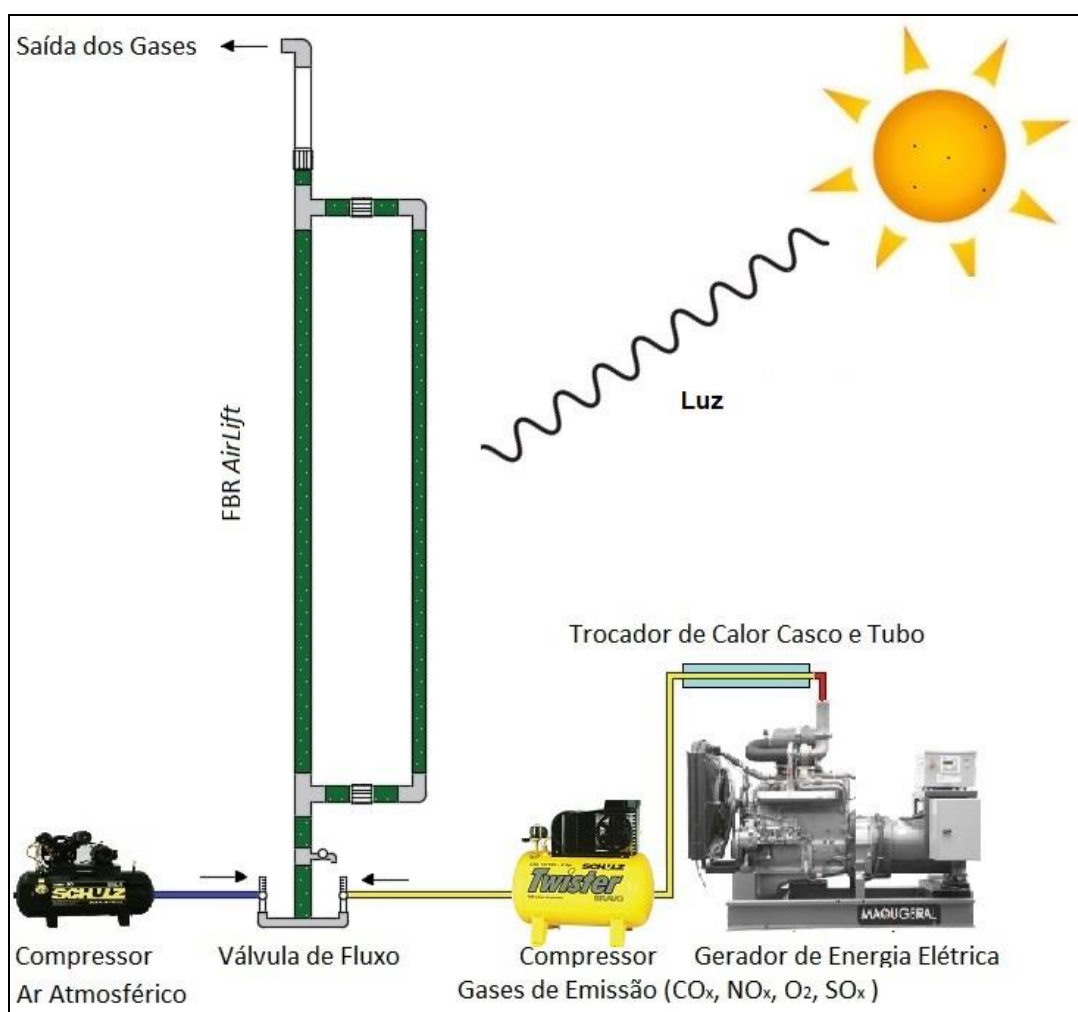
O comportamento do meio de cultivo sob influência dos gases de emissão de um gerador é comparado com o comportamento do meio de cultivo sem a injeção dos gases de emissão. Como as emissões provém de um gerador de energia elétrico que é ligado somente algumas poucas horas por ano, o experimento pretende avaliar o crescimento de microalgas sob a injeção de gases de emissão durante uma hora diária. A injeção de gases é feita após a entrada do cultivo na fase exponencial de crescimento. Isto ocorre por que a injeção de gases de emissão antes da entrada nesta etapa pode inibir o crescimento das microalgas (RADMANN et al., 2011; YOSHIHARA et al., 1996).

A FIGURA 3.1 traz o esquema do experimento realizado no FBR *airlift* com a injeção de gases de um moto gerador. Nele, a exposição a luz solar natural faz com que o meio de cultivo se desenvolva. A injeção de gases é feita com auxílio de dois compressores da marca Schulz, com 150 litros de volume e capacidade de armazenamento até 8 bar de pressão. Os gases são comprimidos com auxílio destes compressores e injetados no FBR pela parte inferior com auxílio das válvulas reguladoras de fluxo. Antes de aprisionar os gases em um compressor, os gases de exaustão do moto gerador são resfriados com um trocador de calor do tipo casco e tubo. Este trocador é necessário para evitar desgaste excessivo do compressor.

O número de células ao começo do experimento era de  $168 \pm 20$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>). Após o meio de cultivo atingir a fase estacionária de crescimento celular (15 dias), a biomassa é floculada e avaliada segundo a quantidade de lipídios e ocorre também a identificação da composição dos ácidos graxos presentes. A análise dos parâmetros é feita em triplicata e o experimento em duplicata. A

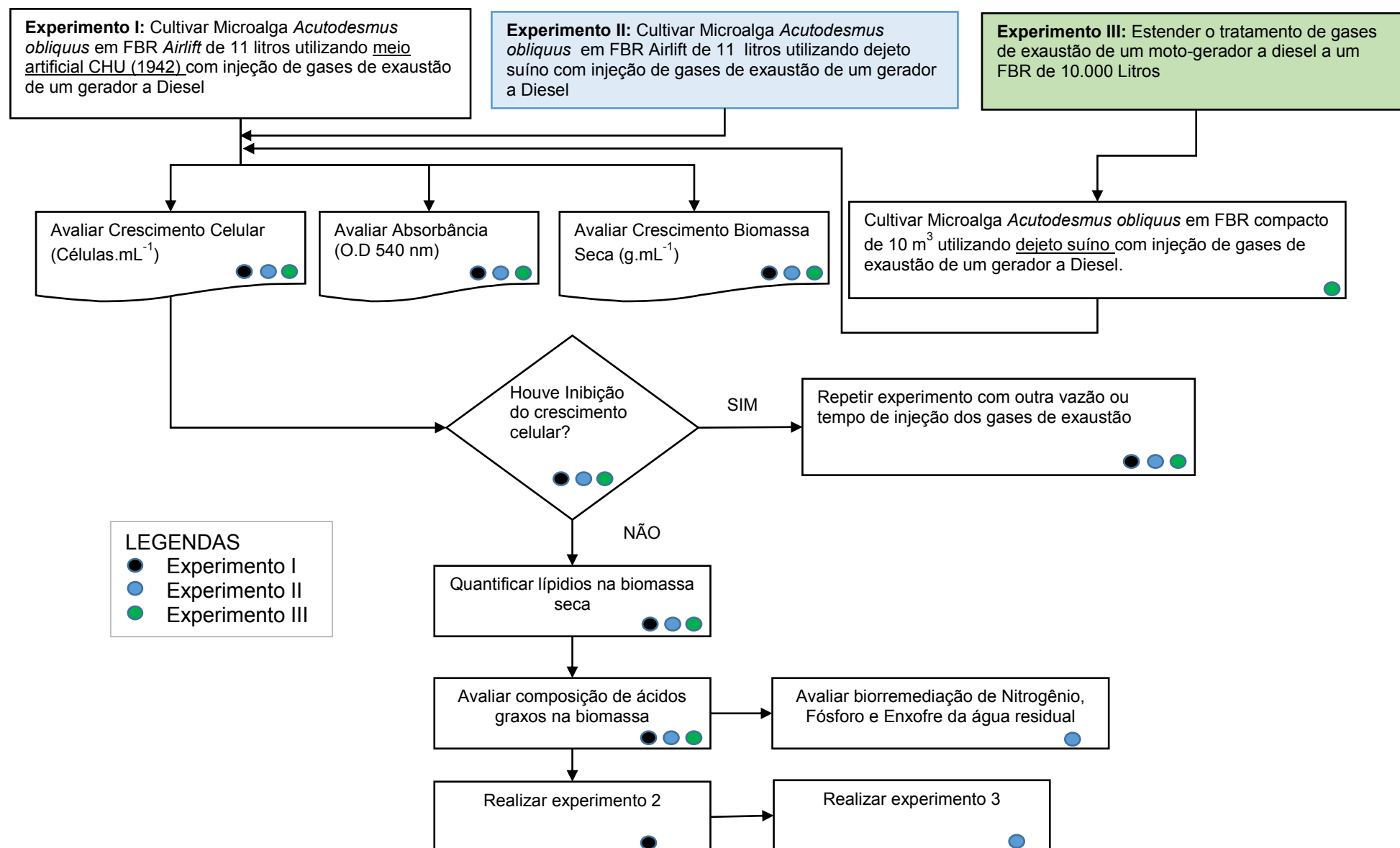
duplicata é necessária para que se possa manter confiabilidade experimental (repetibilidade e reprodutibilidade) e a análise dos parâmetros em triplicata é necessária para avaliação da incerteza de medição que será comentada adiante. O fluxograma dos parâmetros avaliados no experimento é detalhado na FIGURA 3.2, juntamente com os parâmetros dos experimentos I e II.

FIGURA 3.1 - ILUSTRAÇÃO DOS EXPERIMENTOS NO FBR AIRLIFT



Fonte: O autor (2017)

FIGURA 3.2 – FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS



### 3.1.1 Meio CHU

Para a realização do experimento I, a inoculação inicial do meio de cultivo deu-se com um meio artificial (sintético) para evitar a contaminação do meio com organismos externos. Os meios de cultivos artificiais são elaborados com nutrientes essenciais ao metabolismo celular das microalgas e permitem com que elas se desenvolvam sem escassez de nutrientes. Para tanto, utilizou-se o meio de cultivo artificial CHU, ABNT NBR 12648, com substituição do óxido de molibdênio por molibdato de sódio di-hidratado, conforme metodologia realizada por Santos (2015). A composição e concentração do meio de cultivo utilizado é apresentado na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 - COMPOSIÇÃO DO MEIO CHU (ABNT NBR 12648)

Componente	Fórmula Molecular	Concentração no meio de cultivo (g.L <sup>-1</sup> )
1 Nitrato de Sódio	NaNO <sub>3</sub>	2,50E-01
2 Cloreto de cálcio di-hidratado	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,50E-02
3 Sulfato de Magnésio hepta-hidratado	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	7,50E-02
4 Fosfato de potássio dibásico	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,50E-02
5 Fosfato de potássio monobásico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,75E-01
6 Cloreto de Sódio	NaCl	2,50E-02
7 Ácido etilenodiamino tetra-acético	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	5,00E-02
8 Hidróxido de Potássio	KOH	3,10E-02
9 Sulfato ferroso hepta-hidratado	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	5,00E-03
10 Ácido Bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1,14E-02
11 Sulfato de Zinco hepta -hidratado	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	8,82E-05
12 Cloreto de manganês tetra-hidratado	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1,44E-05
13 Molibdato de sódio di-hidratado	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	7,10E-06
14 Sulfato de Cobre penta-hidratado	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	1,57E-05
15 Nitrato de cobalto hexa-hidratado	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	4,90E-06

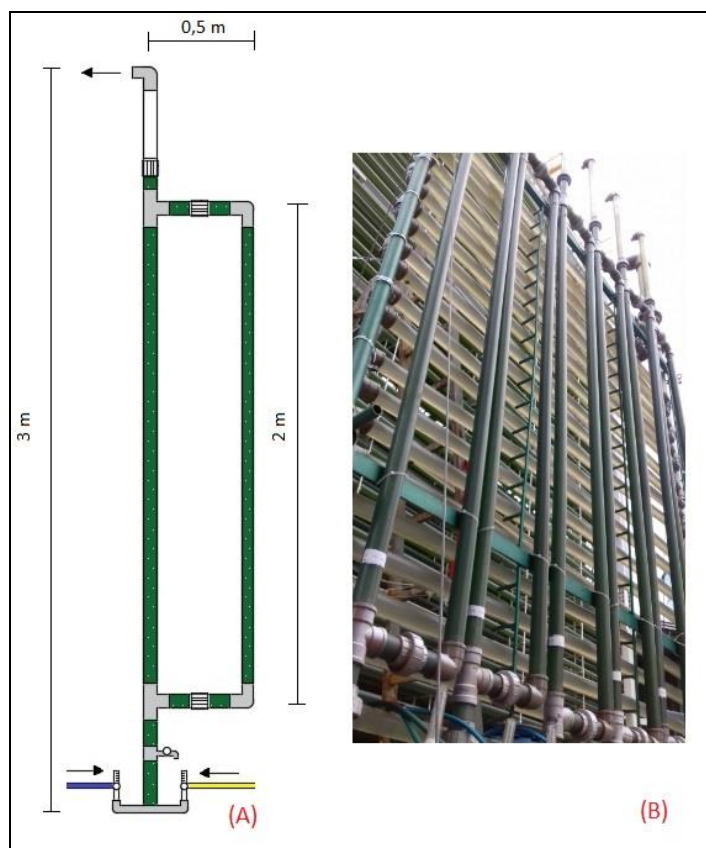
FONTE: Adaptado da Norma NBR 12648.

### 3.1.2 O FBR Airlift

O Fotobiorreator do tipo airlift consiste de tubos de PVC conforme ilustra a FIGURA 3.3. Os tubos apresentam 50 mm de diâmetro e são transparentes para permitir a passagem de luz solar. Na base deste FBR existem válvulas de fluxo que controlam a vazão de gases sendo injetados, além de reguladores de pressão que mantêm a pressão de entrada do ar injetado nele. A medida que o ar vai sendo injetado neste FBR, o meio de cultivo é movido no interior do mesmo, sendo por isto chamado de Airlift (“elevação por ar”).

Os gases são dissolvidos no meio de cultivo e depois são utilizados pelas microalgas durante a etapa de fotossíntese. Os gases que não são dissolvidos no meio de cultivo são expelidos na parte superior do FBR. Da base até o topo do *airlift* são aproximadamente três metros de comprimento e um volume total de cultivo de 11 litros.

FIGURA 3.3 - FBR AIRLIFT



Fonte: O autor (2017)

Legendas: A – Desenho Esquemático  
B – Fotografia



A fim de maximizar a troca gasosa entre o meio de cultivo e os gases sendo injetados, o sistema apresenta um degasser de dois metros de comprimento na parte direita do FBR.

### 3.2 EXPERIMENTO II: CRESCIMENTO CELULAR EM CULTIVO ALTERNATIVO

Diferentemente do experimento I, que tem por objetivo verificar o crescimento celular de microalgas em meio artificial com a injeção de gases de um moto-gerador, o experimento II visa analisar o crescimento utilizando meio de cultura proveniente de dejetos suíno juntamente com a injeção de gases de emissão.

O dejetos suíno é rico em nutrientes que são necessários ao metabolismo das microalgas, como nitrogênio e fósforo. Além do mais, seu uso é claramente mais barato que o cultivo de microalga com meio de cultivo artificial pela ausência da necessidade de compra de reagentes industriais como ocorre no meio CHU, por exemplo. Outro motivo pelo qual o experimento II faz-se necessário é devido ao fato de que os dejetos suínos são usados em escalas maiores de cultivo de microalgas, tal como é feito no NPDEAS.

O cultivo deu-se início com um número de células de  $132 \pm 32$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>) em que pretende-se avaliar o crescimento celular com a injeção de gases de exaustão quando comparado ao meio de cultivo utilizando somente ar atmosférico.

Por meio deste experimento, avalia-se a bioremediação do dejetos suíno juntamente com a injeção de gases de exaustão provenientes de um gerador de energia elétrica. Vale lembrar que a utilização deste tipo de cultivo aumenta a possibilidade de contaminação por outros microrganismos, o que pode diminuir a produtividade de biomassa proveniente quando comparado aos meios de cultivos artificiais.

O fluxograma do experimento e das análises realizadas também é mostrado na FIGURA 3.2; como complemento, o diagrama esquemático mostrado na FIGURA 3.4 ilustra como foi organizado o experimento. Dos seis FBR *airlift* que o NPDEAS possui, dois deles foram submetidos à injeção de gases de emissão com vazão de 1 L.min<sup>-1</sup> durante uma hora por dia; dois FBRs continham

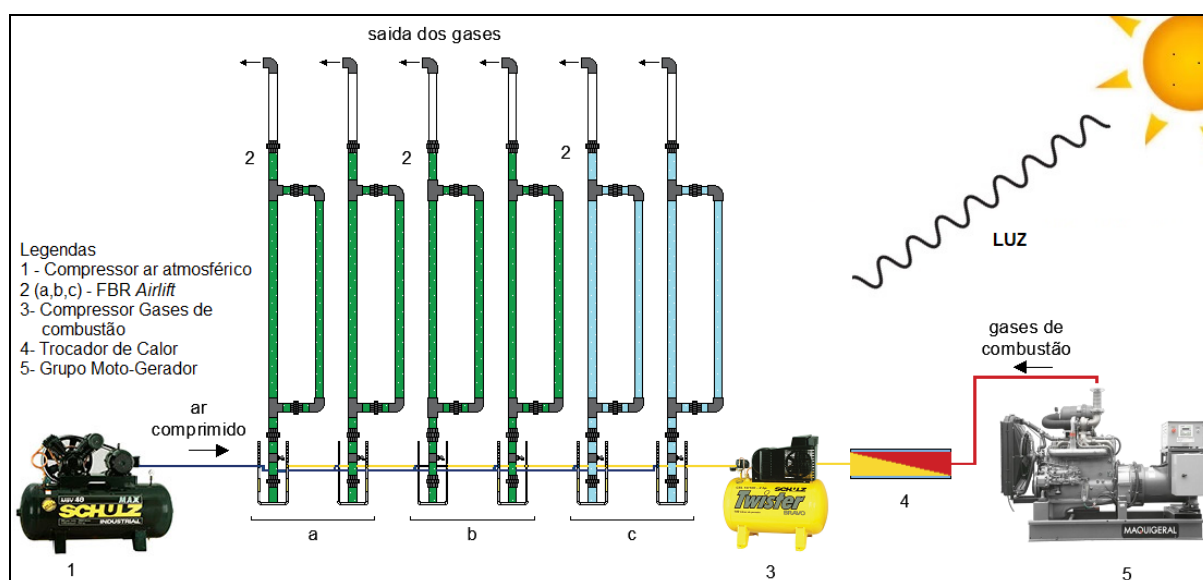
somente água (sem microalgas) para controle do pH e potencial de biorremediação das microalgas ao final do cultivo; dois FBRs continham microalgas com dejetos suíno, porém, não foram injetados gases de emissão nestes. A Tabela 3.3 detalha os parâmetros de vazão e tempo de gases em cada um dos FBRs ilustrados na FIGURA 3.4. O experimento foi realizado entre os dias 31 de março e 14 de abril de 2017.

TABELA 3.3 - PARÂMETROS DE INJEÇÃO DE GASES NO EXPERIMENTO II

Duplicata	Meio de cultivo	Vazão de Gases de Emissão (tempo de injeção por dia)	Vazão de Ar Atmosférico (tempo de injeção por dia)
a	Desejo Suíno	1 L.min <sup>-1</sup> 1 hora diária	4 L.min <sup>-1</sup> 23 horas diária
b	Desejo Suíno	Sem injeção de gases de emissão	4 L.min <sup>-1</sup> 24 horas diária
c	Água (sem microalgas)	1 L.min <sup>-1</sup> 1 hora diária	4 L.min <sup>-1</sup> 23 horas diária

Fonte: O autor (2017)

FIGURA 3.4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO EXPERIMENTO II



Fonte: Cortesia de Johana Blanco (NPDEAS, 2017)

O meio de cultivo foi inoculado com 9 % (v/v) de dejetos suíno biodigerido. Segundo Pereira e colaboradores (2016), esta porcentagem de substrato suíno

inoculado em FBRs do mesmo tipo possibilitou as maiores produções de lipídios na biomassa seca.

Após 15 dias de cultivo, a biomassa é avaliada com relação ao seu teor de lipídios e quanto a composição de ácidos graxos tanto para o cultivo que recebeu gases de exaustão quanto para o que não os recebeu.

A biorremediação de nitrogênio amoniacal, fosfato, sulfato, nitrato e nitrito é avaliada ao final do cultivo quando se separa a água da biomassa.

O experimento foi feito em duplicata com análises dos parâmetros em triplicata.

### 3.3 EXPERIMENTO III: CRESCIMENTO CELULAR EM CULTIVO ALTERNATIVO DE ALTO VOLUME

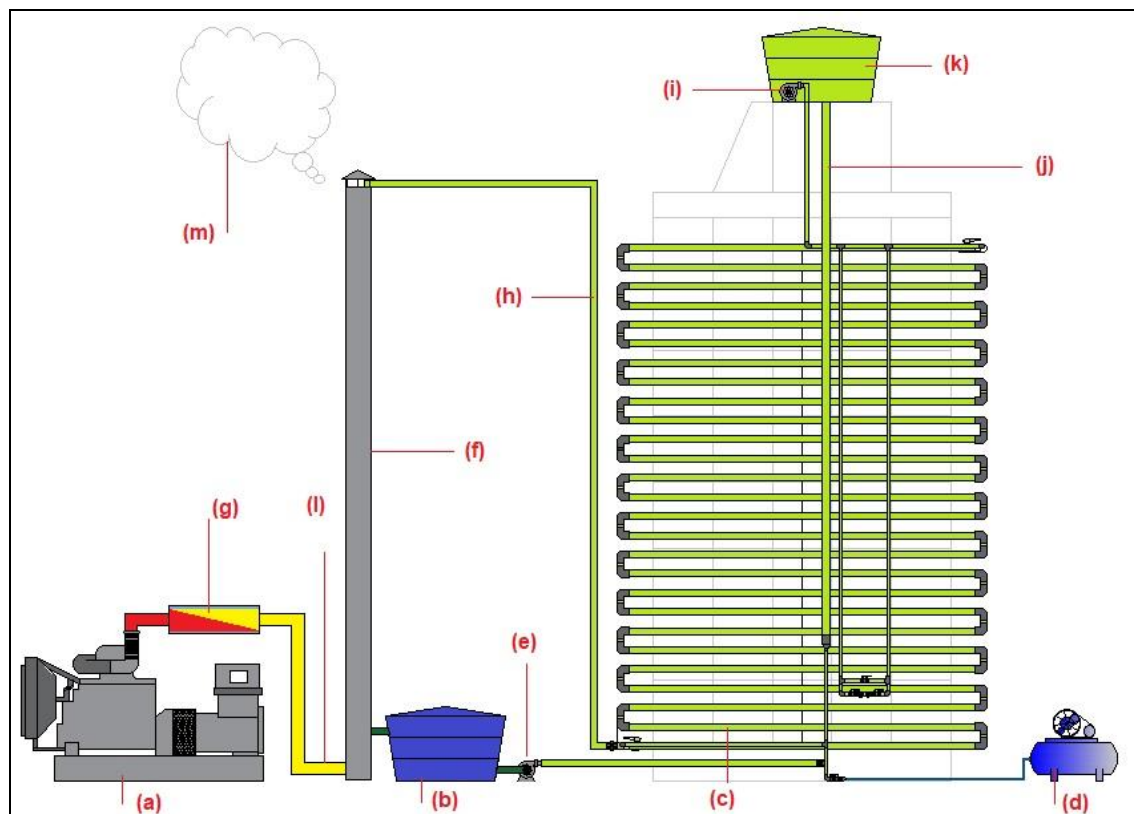
Após os dois ensaios de cultivo com FBRs do tipo *Airlift*, o experimento III consiste em estender a escala de tratamento de gases de emissão do mesmo gerador para fotobiorreatores compactos de maior volume de cultivo.

O diagrama esquemático do sistema de acoplamento de gases de emissão e o FBR compacto é apresentado na FIGURA 3.5. Neste experimento, os gases de exaustão do gerador são resfriados por meio de um trocador de “casco e tubo” para diminuir a temperatura dos gases até a temperatura ambiente. Os gases não são injetados diretamente no FBR como era feito com os experimentos anteriores a fim de não aumentar a pressão interna do FBR e também para reduzir a necessidade de compressores extras no processo. Ao invés disto, os gases passam por um equipamento denominado de fixador de emissões (FIGURA 3.5 (f)), em que o cultivo proveniente do FBR e os gases se misturam a fim de dissolver estes últimos no cultivo. O cultivo com os gases dissolvidos é, então, bombeado novamente ao FBR para que possa ocorrer o processo de fotossíntese pelas microalgas.

Os gases que não se dissolveram no meio de cultivo quando passados pelo fixador de emissões são lançados à atmosfera por uma saída instalada na parte superior do equipamento (FIGURA 3.5 (m)). Espera-se que os gases expelidos por esta saída possuam uma menor concentração de gases de óxidos

de carbono e óxidos de nitrogênio para que o sistema possa, então, ser dito como um sistema alternativo para o tratamento de emissões gasosas.

FIGURA 3.5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO EXPERIMENTO III COM SEUS COMPONENTES



Fonte: Cortesia de Johana Blanco, Projetista (NPDEAS, 2017).

Legendas: (a) -Gerador (b) - Reservatório 2 m<sup>3</sup> (c) – FBR 10 m<sup>3</sup> (d) – Compressor de ar (e) – bomba centrífuga 1 CV (f) – Fixador de emissões (g) – trocador de calor (h) – entrada de cultivo no fixador de emissões (i)- Bomba submersa de 1 CV (j)- Desgasser (k)- reservatório superior de 2 m<sup>3</sup> (l)- entrada de gases no fixador de emissão (m) – saída de gases para atmosfera.

Enquanto os gases de emissão não são injetados, ar atmosférico provindos de um compressor (FIGURA 3.5 (d)) é fornecido ao FBR pela parte inferior do Desgasser a uma vazão de  $57 \pm 1 \text{ L.min}^{-1}$ . O Desgasser (ou coluna de gaseificação) é o componente do FBR responsável pela troca de ar atmosférico e o meio de cultivo enquanto o fixador de emissões não é utilizado; a injeção de ar atmosférico ao FBR ocorre 24 horas por dia.

O FBR utilizado no experimento possui capacidade de 10 m<sup>3</sup> de cultivo e foi inoculado com 400 litros de dejetos suíno (4 % do volume total do FBR). A

densidade inicial de células do FBR era de  $321 \pm 20$  ( $\times 10^4$  células.  $\text{mL}^{-1}$ ). Os gases de emissão foram injetados a partir do décimo dia de experimento e todo o experimento teve duração de 28 dias (realizado entre os dias três e 31 de maio de 2017). Os detalhes do FBR, do fixador de emissões e do trocador de calor são apresentados nos itens seguintes.

### 3.3.1 *FBR Compacto de 10 m<sup>3</sup> de Volume de Cultivo*

O fotobiorreator compacto de 10 m<sup>3</sup> de volume de cultivo é composto por 3734 metros de tubos horizontais transparentes feito de policloreto de vinila (PVC). A dimensão de cada tubo é de 50 mm de diâmetro e 5,42 m de comprimento, contando com proteção anti-degradação por UV e cuja transparência tem o mesmo objetivo da transparência dos tubos no FBR *Airlift*: permitir a incidência de luz solar para ocorrência da fotossíntese. Os tubos no fotobiorreator são dispostos em 13 colunas e 53 linhas de tubos, totalizando 689 tubos. Sua área lateral de incidência solar é de 122 m<sup>2</sup>, cujo parâmetro é essencial para crescimento das culturas (VARGAS, 2013; VARGAS et al., 2015). Embora o FBR em questão tenha capacidade volumétrica de 10.000 L de cultivo, a área ocupada por ele é de apenas 10 m<sup>2</sup> e por isso é dito como compacto. A FIGURA 3.6 traz duas fotografias deste FBR.

FIGURA 3.6 - FOTOGRAFIA DO FBR COMPACTO DO NPDEAS



FONTE: o autor (2017)

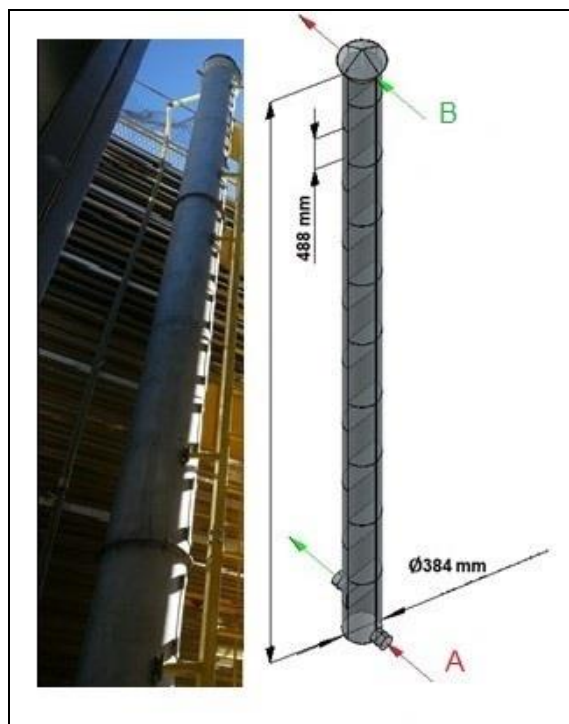
Legendas: A – Vista Frontal do FBR.

B – Vista Lateral do FBR.

### 3.3.2 Fixador de emissões

A absorção das emissões provenientes da fonte fixa (moto-gerador) pelo cultivo de microalgas ocorrem fisicamente no fixador de emissões (FE). Este equipamento, mostrado na FIGURA 3.7, é semelhante a um lavador de gases; porém, aqui, os gases são inseridos em um cultivo contendo microalgas com intuito de aproveitar estas emissões. Como os gases de emissão são solúveis, o meio de cultivo incorpora-os para depois serem utilizados nos FBRs durante o processo de fotossíntese. Os gases são inseridos na parte inferior do fixador enquanto o meio de cultivo é inserido na parte superior a uma vazão de  $2910 \pm 113 \text{ L.h}^{-1}$ , próximo a chaminé.

FIGURA 3.7 - FIXADOR DE EMISSÕES DO NPDEAS



FONTE: O autor (2016)

Legendas: A – Entrada de Gases  
B – Entrada do meio de Cultivo

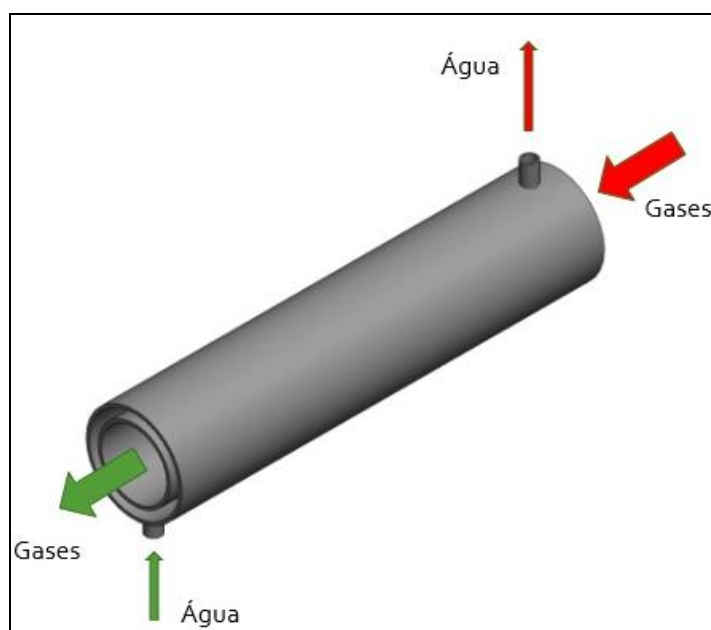
O fixador de emissões é fabricado com aço inoxidável austenítico e possui nove metros de altura por 40 centímetros de diâmetro em uma forma de prisma cilíndrico. Internamente à sua estrutura existem 18 semicírculos alternadamente fixados na parede interna com intuito de causar uma distribuição uniforme e laminar do meio de cultivo escoando da parte superior à parte inferior. Ele foi projetado e fabricado pela empresa Weiss Engenharia Industrial.

Após a troca gasosa entre o cultivo e os gases de emissão, o meio de cultivo é retirado do FE com auxílio de uma bomba centrífuga (1 CV de potência) e inserida no FBR instalado nas proximidades. Os gases são aprisionados para o posterior processo de fotossíntese e crescimento das microalgas da espécie *Acutodesmus obliquus* no projeto.

### 3.3.3 Trocador de Calor

Como as microalgas são organismos sensíveis à temperaturas acima de 40 °C, os gases que passam pela coluna de fixação e entram em contato com o cultivo não podem estar a temperaturas que causem a morte das células no meio. Para tanto, antes de se injetar os gases de exaustão, um trocador de calor do tipo casco e tubo de passagem única foi desenvolvido para que as temperaturas dos gases do gerador pudessem ser reduzidas de 110 °C até a temperatura ambiente (FINGER et al., 2017a). O desquemático do trocador de calor é apresentado na FIGURA 3.8.

FIGURA 3.8 - TROCADOR DE CALOR CASCO E TUBO PARA RESFRIAMENTO DOS GASES DE EMISSÃO



FONTE: O autor (2016)

O trocador de calor foi fabricado em aço carbono com 13 metros de comprimento horizontal. Possui seção circular com diâmetro externo de 0,15 m e um anel interno de 0,11 m por onde os gases de exaustão passam. Na parte externa, o fluido refrigerante é a água que entra a uma vazão de 85 L.min<sup>-1</sup>. Seu bombeamento é feito com uma bomba submersa de 1 CV de potência em um sistema de reaproveitamento de água.



A velocidade dos gases de emissão foi determinada com auxílio de um anemômetro (Marca ICEL modelo AN-3030) para que a vazão dos gases injetados pudesse ser determinada pela equação:

$$V_{gi} = \rho \cdot U_{gi} \cdot A \quad (14)$$

Em que:

$V_{gi}$  – Vazão mássica de gases no trocador de calor [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\rho$  – Densidade dos gases [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$U_{gi}$  – Velocidade dos Gases no interior do Tubo [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$A$  – Área Transversal da Secção Interna do Trocador de calor [ $\text{m}^2$ ]

### 3.3.4 Gerador de Energia Elétrico NPDEAS

O NPDEAS conta com um gerador de energia para casos em que ocorram a falta de energia elétrica proveniente da rede comercial. Este gerador instalado no grupo de pesquisa é fabricado pela empresa MAQUIGERAL, modelo MAQ 12 W (FIGURA 3.9) e tem capacidade de operação de até 200 horas por ano. Ele é dimensionado para alimentar cargas variáveis em que possui a capacidade de fornecer energia a uma potência de 55 kVA à diversos equipamentos durante a interrupção de energia elétrica.

O equipamento é originalmente composto por um motor MWM D229/4 à Diesel de quatro litros (Manual Maquigeral MAQ 12W, 2016), cujas características técnicas principais são descritas na Tabela A.1 do Anexo A. Seu funcionamento durante os experimentos foi feito com combustível Diesel S10 e o gases de emissão não eram diluídos em ar atmosférico.

FIGURA 3.9 - GRUPO GERADOR DO NPDEAS



Fonte: o autor (2017)

### 3.3.5 *Análise das Emissões Gasosas*

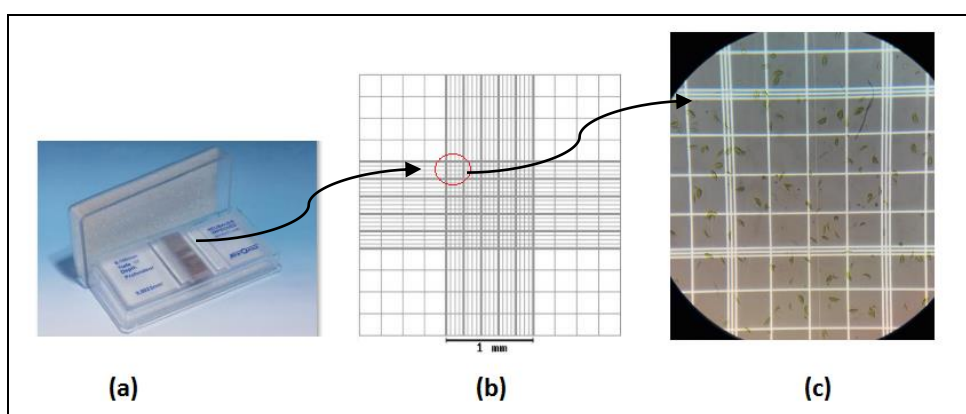
A medição dos gases provenientes do gerador foi realizada com o equipamento portátil TESTO 350. As configurações, capacidades e precisão das medições do analisador de gases padrão são apresentados na Tabela B. do Anexo B. O equipamento foi utilizado para medir as concentrações de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$  [% v/v]), monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$  [ppm]), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$  [ppm]), monóxido de carbono ( $\text{CO}$  [ppm]), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$  [ppm]) e oxigênio ( $\text{O}_2$  [% v/v]). O equipamento do NPDEAS foi calibrado segundo normas ISO 9001:2008 e seu certificado é apresentado no ANEXO C.

### 3.3.6 *Determinação do Número de Células no Cultivo*

A contagem do número células de microalgas existentes no meio de cultivo é proposta e descrita por Lourenço (2006). Nesta técnica, uma amostra do meio de cultivo é colocada sobre uma câmara de Neubauer espelhada, mostrada na FIGURA 3.10 (a), em que a sua estrutura é composta por duas grades de contagem (FIGURA 3.10 (b)), uma superior e outra inferior. Cada grade de contagem tem 3 mm x 3 mm de tamanho divididas em nove quadrantes de 1 mm cada. Após adicionada uma lamínula sobre a placa e a amostra de cultivo, a

câmara é colocada sobre um microscópio óptico (BIOVAL) com aumento de 400 vezes, em que a contagem é realizada no quadrante central. A FIGURA 3.10 (c) traz a visualização e células de microalgas vistas pelo microscópio para que sejam contadas manualmente.

FIGURA 3.10 - CONTAGEM DE MICROALGAS COM CÂMARA DE NEUBAUER



Fonte: O autor (2017)

Legendas: (a) Câmara de Neumbauer.  
 (b) Grades de contagem.  
 (c) Fotografia das células a serem contadas.

A número de células contado na porção central da placa é multiplicado por  $10^4$  e o valor obtido é o número de células por mililitro de cultivo ( $[\text{Células} \times 10^4].\text{mL}^{-1}$ ).

Como a técnica pode apresentar uma dispersão razoável do número de células contado, as contagens são feitas sempre em triplicata por amostra.

### 3.3.7 Espectrofotometria

Outra maneira de analisar o aumento ou a diminuição da densidade celular em meios de cultivo é por meio da técnica conhecida por espectrofotometria. Nesta, um feixe de luz monocromático de determinado comprimento de onda é lançado contra o meio de cultivo a fim de se detectar o espalhamento ou absorção deste feixe pelo meio de cultivo analisado. A intensidade luminosa detectada contra o anteparo é convertida em impulso elétrico e é usada para se medir a

densidade de determinado composto no meio de cultivo, sua concentração por exemplo (BRACHT & ISHII-IWAMOTO, 2003). Para os experimentos, utilizou-se um espectrofotômetro de duplo feixe Modelo SHIMATZU UV- 1800 com feixe de incidência de comprimento de onda da cor verde (540 nm) para medir o espalhamento do feixe de luz devido à presença de clorofila no meio de cultivo, cuja coloração é esverdeada.

À medida que o cultivo aumenta sua densidade celular, aumenta-se a presença de clorofila e, conseqüentemente, aumenta-se o espalhamento do feixe monocromático incidente. A vantagem desta técnica quando comparado a técnica de contagem de células é o tempo gasto, que é bem menor (cerca de alguns cinco segundos). A desvantagem reside no fato de não se obter um valor exato para o número de células que está presente no cultivo.

### 3.3.8 *Determinação da Concentração da Biomassa Seca No Cultivo*

A metodologia para avaliação do crescimento de biomassa ( $g_{\text{biomassa}}/L_{\text{cultivo}}$ ) no meio de cultivo é gravimétrico. Um microfiltro de vidro borossilicato (Macherey-nagel GF 3) de 47 mm de diâmetro e 0,28 mm de espessura é posto em uma estufa a 60 °C durante 24 horas para eliminação da umidade. A massa do filtro (G0) é depois medida em uma balança analítica Shimadzu AUWd 2200. Uma quantidade de volume (V0) é retirada do meio de cultivo e filtrada através deste microfiltro. O microfiltro com a biomassa (FIGURA 3.11) retorna a estufa por 24 horas a 60 °C (para retirada da umidade) e, posteriormente, sua massa (G2) é medida na mesma balança.

FIGURA 3.11 - BIOMASSA SOBRE O MICROFILTRO



Fonte: O autor (2017)

A concentração de biomassa no meio de cultivo é então obtida por meio da equação:

$$BM_s(g.L^{-1}) = (G2 - G0)/V0 \quad (15)$$

Em que:

G0 – Massa do microfiltro de vidro sem umidade.

G2 – Massa do microfiltro de vidro com biomassa do meio de cultivo sem umidade.

V0 – Volume do meio de cultivo retirada.

A análise da biomassa seca é feita em triplicata para cada uma das amostras contadas.

### 3.3.9 Produtividade de Biomassa Seca

Pela concentração de biomassa seca no meio de cultivo, dois outros parâmetros do cultivo podem ser avaliados em relação ao crescimento de biomassa no fotobiorreator: crescimento específico e a taxa de produção de biomassa.

O crescimento específico da biomassa (k) é descrito pela seguinte equação

$$k = (\ln X_t - \ln X_0) / (t - t_0) \quad (16)$$

Em que:

$k$  - crescimento específico ( $\text{dia}^{-1}$ )

$X_t$  - Concentração de biomassa seca no meio de cultivo no dia  $t$  ( $\text{g.L}^{-1}$ )

$X_0$  - Concentração inicial de biomassa seca no meio de cultivo ( $\text{g.L}^{-1}$ )

A taxa de produção de biomassa no fotobiorreator é dada por:

$$P_{\max} = (X_t - X_0) / (t - t_0) \quad (17)$$

Em que:

$P_{\max}$  - Taxa de produção de biomassa ( $\text{g.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ ).

$(t-t_0)$  - Tempo de cultivo (em dias)

### 3.3.10 pH nos meios de cultivo

A variação do pH nos meios de cultivo dos experimentos foi avaliada diariamente com auxílio de um pHmetro mPA 210. O equipamento era calibrado diariamente com soluções tampões com pH 4, 7 e 10.

## 3.4 ANÁLISE DA BIOMASSA: LIPÍDIOS E ÁCIDOS GRAXOS

### 3.4.1 *Lipídios Totais*

Após a biomassa ter sido seca, a mesma é macerada por 30 minutos até que esteja isenta de aglomerados. A metodologia de extração dos lipídios totais (glipídios/gbiomassa) usada foi descrita por Folch e colaboradores (1957) e adaptada por Hosseini e colaboradores (2015). Nesta, uma quantidade de biomassa de microalgas seca ( $P_0$ ) é misturada com uma solução de clorofórmio:metanol (2:1 v/v) em um tubo falcon de 15 mL para centrifuga. Após a mistura da biomassa com a solução, o tubo é mantido em um banho de ultrassom

(Modelo Schuster L200) por 30 minutos. O tubo é, então, posto em uma centrífuga (modelo Daiki) onde é centrifugado por 20 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante (FIGURA 3.12) é colocado em um tubo de massa conhecida ( $P_1$ ) e o procedimento é repetido mais duas vezes. O solvente disposto no tubo de massa conhecida é deixado para evaporar a 60 °C. A massa final do tubo com os lipídeos totais ( $P_2$ ) é medida e a porcentagem de lipídeos totais é obtida de acordo com a Eq. (18) abaixo.

$$\%L_{pt} = ((P_2 - P_1) / P_0) \cdot 100 \quad (19)$$

Em que:

$P_0$  - Quantidade de biomassa de microalgas seca (g).

$P_1$  - Tubo de massa conhecida (g).

$P_2$  - Massa final do tubo com os lipídeos totais (g).

FIGURA 3.12 - SOBRENADANTE DA EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS



Fonte: O autor (2017)

Depois da extração dos lipídios é possível a identificação dos ácidos graxos presentes nele.

### 3.4.2 Ácidos Graxos

A determinação da composição dos ácidos graxos presentes no óleo de microalga é feita após a transformação, ou derivatização, do óleo em componentes de maior volatilidade, como os ésteres metílicos (BRANCO, 2013).

#### 3.4.2.1 Obtenção dos Estéres Metílicos

A identificação dos ácidos graxos ocorreu segundo a metodologia de saponificação seguida pela esterificação dos lipídeos proposta por Hartmann e Lago (1973). A metodologia é descrita a seguir.

- i. Prepara-se uma solução A de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH em metanol.
- ii. Prepara-se uma solução B em que 60 ml de metanol são adicionados a 2 g de cloreto de amônio e agitados por 5 minutos. Após a mistura, adiciona-se 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à solução e agita-se até que o sal esteja-se completamente dissolvido.
- iii. Pesa-se 200 mg de óleo de microalga em um tubo de ensaio.
- iv. Adiciona-se 3 mL da solução A ao tubo de ensaio e o mesmo é tampado e levado a um banho de água a  $90^\circ\text{C}$  por 10 minutos.
- v. O tubo é retirado do banho e resfriado em água corrente.
- vi. Adiciona-se 9 mL da solução B ao tubo de ensaio e o mesmo é tampado e levado novamente a um banho de água a  $90^\circ\text{C}$  por 10 minutos.
- vii. O tubo é retirado do banho e resfriado em água corrente.
- viii. Adiciona-se 5 mL de hexano e 5 mL de água deionizada ao tubo de ensaio.
- ix. Espera-se até que ocorra a separação de fases.

Após a separação de fases, o sobrenadante é retirado e colocado em um tubo vial para que ocorra a evaporação, conforme ilustrado na FIGURA 3.13:



FIGURA 3.13 - TRANSFORMAÇÃO DE LIPÍDIOS EM ÉSTERES METÍLICOS (Tubo Vial)



Fonte: O autor (2017)

O sobrenadante é então utilizado na etapa de cromatografia gasosa, em que se identifica os ácidos graxos propriamente presentes no óleo de microalga.

#### 3.4.2.2 Cromatografia Gasosa – Identificação e Quantificação de Ésteres

Os ésteres produzidos são diluídos em uma solução de hexano e de éster metílico heptadecanóico (C17:0) de concentração conhecida ( $1 \text{ mg.ml}^{-1}$ ) que foi utilizada como um padrão interno de identificação.

As amostras são levadas ao equipamento de cromatografia a gás (Shimadzu, modelo GC-2010 *Plus*), equipado com injetor automático (AOC-20i) e com detector de ionização de chamas (DIC), contendo uma coluna capilar BP-X70 - SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás de arraste utilizado é hélio numa razão de *split* 1:10.

A análise começa com a programação de temperatura da coluna, iniciando em 140 °C até o aquecimento a 260 °C, numa taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. A temperatura utilizada do detector foi de 220 °C enquanto a do injetor era de 260 °C. Para identificação dos ésteres metílicos, o cromatograma obtido em cada amostra analisada é comparado com o cromatograma de uma mistura padrão de ésteres (da marca Sigma-Aldrich [ANEXO D]), obtido nas mesmas condições de análise. O parâmetro de comparação feito é pelo tempo de retenção de cada éster na coluna. Tal quantificação foi baseada no método proposto por Visentainer (2011).

### 3.5 BIORREMEDIAÇÃO DE NUTRIENTES

A avaliação da água residual dos cultivos após a separação da biomassa para avaliação de biorremediação de nutrientes foi feita com relação aos seguintes parâmetros: nitrogênio amoniacal (pelo método fenato), nitrogênio total (pelo método Kjeldahl), fosfato (pelo método calorimétrico- ácido ascórbico), sulfato (pelo método turbidimétrico), nitrito e nitrato (pelo método calorimétrico).

### 3.6 ANÁLISE DE INCERTEZAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Procedimentos experimentais que envolvam a medição ou avaliação de parâmetros físicos possuem erros experimentais devido ao equipamento e ao seu manuseio por parte do operador. A análise das incertezas se faz, portanto, necessária para avaliação dos resultados obtidos. O presente trabalho é baseado na aferição de dados de massa, número de células, concentração de gases de emissão de combustão, pH e vazão de fluídos.

As medidas das variáveis analisadas foram feitas em triplicata, cujo limite de precisão foi computado como o dobro do desvio padrão destas medições, com grau de confiança de 95 %. O critério de propagação de erros segue padrões da ASME (1993) (KIM, SIMON & VISKANTA, 1993).

Para os experimentos I e II em que o parâmetro de vazão de gases de emissão é alterado para se comparar com um valor padrão, os resultados são estatisticamente avaliados utilizando a ANOVA, com 95% de intervalo de confiabilidade ( $\alpha = 0,05$ ). A ANOVA é seguida pelo teste de Tukey para comparação da diferença dos tratamentos empregados. A ANOVA, bem como o teste de Tukey, foram feitos com auxílio do software livre Past (HAMMER, HARPER & RYAN, 2001). A técnica da ANOVA (Análise de Variância) serve para verificar se existe algum tratamento discrepante entre as amostras a serem comparadas nos experimentos. Ela indica se há diferença estatística significativa entre elas. Entretanto, a mesma não informa, caso haja diferenças, qual ou quais amostras se diferem. Portanto, faz-se necessário aplicar de Tukey em que se verifica resultado (das médias) para qual(s) amostra(s) é diferente. Os resultados que devem ser avaliados são aqueles que o autor deve comparar os

valores obtidos das médias de várias amostras, como crescimento de células em três meios de cultivo, por exemplo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é destinado à apresentação dos resultados dos três experimentos realizados. Eles são apresentados na mesma ordem da secção *Materiais e Métodos* para que possam ser discutidos e analisados.

### 4.1 EXPERIMENTO I: CRESCIMENTO DO CULTIVO EM MEIO ARTIFICIAL

Após a inoculação dos FBRs *airlifts* com o meio sintético CHU, a injeção de gases provenientes do gerador foi feita a partir do quinto dia de cultivo, quando as culturas chegassem à etapa exponencial de crescimento.

#### 4.1.1 Concentração dos Gases injetados

A medição dos gases foi feita diariamente em triplicata após os mesmos terem sido comprimidos no compressor de 150 L. Os resultados são apresentados através da média dos resultados obtidos diariamente seguidos do dobro do desvio padrão. A Tabela 4.1 apresenta a concentração dos gases injetados ao longo deste experimento:

TABELA 4.1 - CONCENTRAÇÃO DOS GASES INJETADOS NO EXPERIMENTO I

Gases	Concentração
CO <sub>2</sub> (%)	2,11 ± 0,1
NO (ppm)	8,12 ± 3,39
NO <sub>2</sub> (ppm)	25,90 ± 17,42
CO (ppm)	740 ± 36,87
O <sub>2</sub> (%)	18,06 ± 0,07
SO <sub>2</sub> (ppm)	3,38 ± 1,98

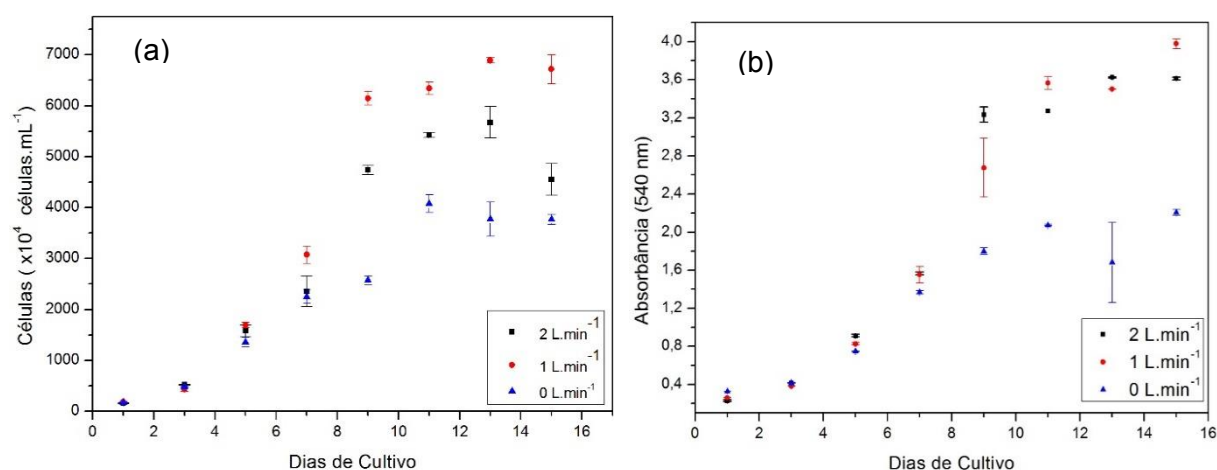
Fonte: O autor (2017)

Côrrea et al. (2017) encontrou resultados semelhantes para a concentração dos gases de emissão quando trabalhado com o mesmo modelo de gerador, sendo medido: 2,9 % (v/v) de CO<sub>2</sub>; 53,9 ppm de NO<sub>x</sub>; 1583 ppm de CO; 8,9 ppm de SO<sub>2</sub> e 16,6 % (v/v) de O<sub>2</sub>. A diferença encontrada na concentração de monóxido de carbono pode ser explicada pelo ajuste do sistema de injeção do combustível realizado no gerador para melhorar a queima do Diesel.

#### 4.1.2 Crescimento Celular: Experimento I

O comportamento de crescimento celular ao longo dos cultivos para cada uma das vazões de gases é apresentado na GRÁFICO 4.1 a seguir.

GRÁFICO 4.1 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CELULAR EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CULTIVO



Fonte: O autor (2017)

Legendas: (a) – Técnica de contagem de células.  
(b) – Espectrofotometria.

Até o quinto dia de cultivo, o número de células ao longo dos três cultivos permaneceu semelhante; entretanto, a partir do sexto dia, em que se iniciou a injeção de gases provenientes do gerador, o número de células começou a diferenciar-se devido a presença dos gases de emissão. Entre os dias 11 e 12 de experimento os cultivos apresentaram as suas maiores concentrações celulares, sendo  $5675 \pm 310$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>),  $6893 \pm 55$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>) e

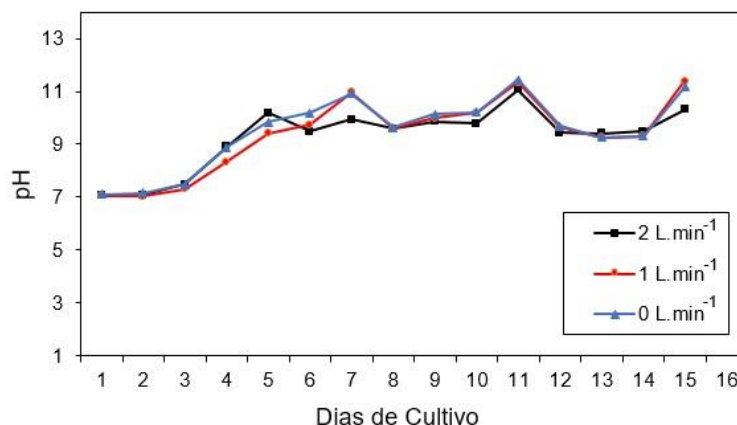
$3775 \pm 335$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>) para os cultivos com 2 L.min<sup>-1</sup>, 1 L.min<sup>-1</sup> e, 0 L.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, os cultivos sob injeção de gases com vazões de 1 L.min<sup>-1</sup> apresentaram resultados superiores com relação as concentrações celulares.

Os resultados encontrados por meio da técnica de espectrofotometria [GRÁFICO 4.1 (b)] foram semelhantes à técnica de contagem de células. Entretanto, pelos motivos citados no capítulo 3.3.6, a técnica de contagem de células não é substituída pela técnica de espectrofotometria. Usualmente, a comparação entre cultivos na literatura dá-se pela concentração de biomassa seca obtida.

#### 4.1.3 pH nos Cultivos do Experimento I

A variação do pH ao longo dos cultivos para o experimento I com meio artificial é apresentada no GRÁFICO 4.2. Segundo Pires et al. (2012), em cultivos autotróficos, é esperado que o pH aumente durante o período devido ao aumento do número de células e consumo do dióxido de carbono dissolvido, podendo chegar a valores superiores a 10. Nos três cultivos, o pH começou em sete no primeiro dia e terminou em 11 ao final do 15º dia.

GRÁFICO 4.2 – VARIAÇÃO DO pH NO EXPERIMENTO I EM FUNÇÃO DO TEMPO



Fonte: O autor (2017)

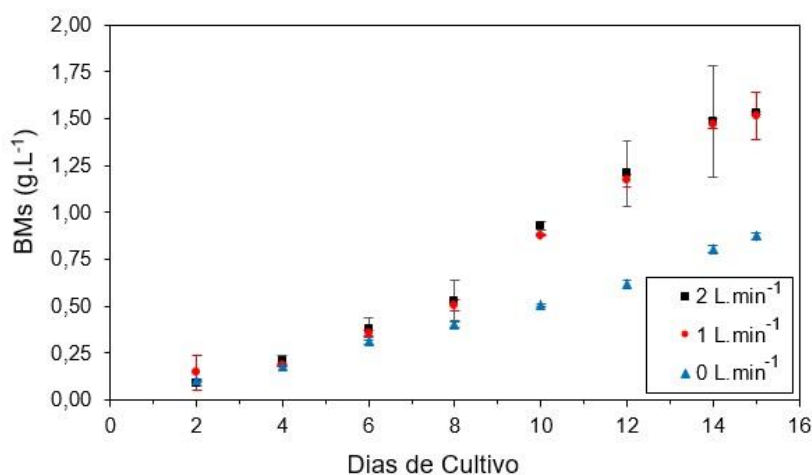
Como os gases de emissão do gerador são ácidos, a redução do pH nos cultivos era esperada, visto que a injeção de CO<sub>2</sub> em concentrações elevadas ou

por um intervalo de tempo alto pode fazer com o pH reduza para valores inferiores a 5, comprometendo o crescimento celular nos cultivos (PIRES et al., 2012); entretanto, o pH aumentou de maneira semelhante nos cultivos independente da vazão de injeção de gases de exaustão.

#### 4.1.4 Concentração da Biomassa Seca: Experimento I

A concentração inicial de biomassa seca nos cultivos foi aproximadamente de  $0,145 \text{ g.L}^{-1}$  e teve aumento diferente em cada cultivo devido a influência dos gases de emissão. A variação da concentração de biomassa seca (BMs) ao longo de cada cultivo é apresentada no FIGURA 4.1. Para os cultivos em meio artificial que não receberam gases de emissão, a concentração final de biomassa obtida foi de  $0,87 \pm 0,02 \text{ g.L}^{-1}$ . Esta concentração foi menor que para os cultivos com injeção de gases.

FIGURA 4.1 - CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA SECA AO LONGO DOS CULTIVOS NO EXPERIMENTO I



Fonte: O autor (2017)

Para os FBRs que receberam injeção de gases provenientes do gerador, a concentração final de biomassa seca foi independente (sem diferença significativa) da vazão de gases injetados, sendo  $1,53 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1,51 \pm 0,13 \text{ g.L}^{-1}$  para as vazões de 2 e  $1 \text{ L.min}^{-1}$ , respectivamente. Isto significa que os gases

de combustão aumentaram a concentração de biomassa nos cultivos deste experimento; isto é, a concentração final nos FBRs que receberam gases de injeção foi cerca de 1,8 vezes superior aos FBRs que receberam somente ar atmosférico em seus cultivos. Ao realizar experimentos semelhantes, Côrrea e colaboradores (2017) obtiveram uma concentração de biomassa seca cerca de 2,8 vezes superior em FBRs que receberam gases de emissão do que os que não receberam; entretanto, ao realizar seus experimentos, os autores injetaram gases de emissão por oito horas diárias e a concentração final encontrada por eles foi de  $1,66 \pm 0,04 \text{ g.L}^{-1}$  para uma vazão de  $1 \text{ L.min}^{-1}$  nos FBRs.

Cada experimento que visa o crescimento de biomassa de microalgas apresenta uma concentração final de biomassa seca que depende de vários fatores, tais como espécie de microalga escolhida, meio de cultivo utilizado, tipo de fotobiorreator, tempo de cultivo e fonte do gás de emissão, por exemplo. A Tabela 4.2 traz os resultados obtidos nesta dissertação para cada um dos experimentos realizados e os resultados de diversos autores que utilizaram o cultivo de microalgas para mitigação de gases de emissão. Observa-se que a concentração de biomassa seca, tempo de cultivo e lipídios totais (% em massa) diferencia-se entre os autores. Isto ocorre porque as condições e tempo de cultivos foram diferentes.

#### 4.1.4.1 Produtividade de Biomassa: Experimento I

A taxa de crescimento específico ( $k$ ) e a produtividade de biomassa ( $P_{\max}$ ) obtidos para cada uma das vazões de injeção de gases de emissão no experimento I são apresentados na Tabela 4.3.

A produtividade é a medida da variação, ou produção, de biomassa (em  $\text{g.L}^{-1}$ ) por dia de cultivo. Ela é calculada pela Eq. (17) e visa comparar os experimentos que normalmente começam com concentrações de biomassa desiguais. Resumidamente, a produtividade serve para indicar qual cultivo apresenta maior produção de biomassa ao longo do tempo. Além da concentração de biomassa inicial e final, a produtividade é diretamente relacionada ao tempo de cultivo de experimento.



TABELA 4.2 - COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS APRESENTADOS NA LITERATURA

Microalga Utilizada	Cultivo (Dias)	Volume de Cultivo (L)	Gás de Emissão	Biomassa Seca (g.L <sup>-1</sup> )	Lipídios Totais (% massa)	Autor (es)
<i>Acutodesmus obliquus</i>	15	11	Gerador	1,51 ± 0,13	13,52 ± 1	Finger (2017), <i>Experimento I</i>
<i>Acutodesmus obliquus</i>	15	11	Gerador	1,14 ± 0,14	19,60 ± 1	Finger (2017), <i>Experimento II</i>
<i>Acutodesmus obliquus</i>	28	10.000	Gerador	0,71 ± 0,05	15 ± 1	Finger (2017), <i>Experimento III</i>
<i>Scenedesmus raciborskii</i> WZKMT	8	1	Simulado	2,14	9,19	Li et al., 2015
<i>Chlorella</i> sp.	7	0,5	Planta de Energia	1,4 ± 0,15	4,45 ± 1.02	Yadav et al., 2015
<i>Haematococcus pluvialis</i>	18	5	Planta de Energia	1,2	-	Choi et al., 2017
<i>Synechococcus nidulans</i> LEB 115	10	1,8	Simulado	0,82 ± 0,04	9,24 ± 0,02	Duarte & Costa, 2017
<i>Chlorella Fusca</i>	10	1,8	Simulado	1,24 < 0,01	15,9 ± 0,3	Duarte et al., 2016
<i>Desmodesmus abundans</i>	7	3*	Simulado	1,497 ± 0,078	-	Lara-Gil, Guerreiro e Pacheco, 2016
<i>Scenedesmus obliquus</i>	7	2	Simulado	0,68 ± 0,12 <sup>(a)</sup>	-	Radmann et al., 2011
<i>Chlorella sorokiniana</i>	8	1,4	Industria de produção de óleo	0,68 <sup>(b)</sup> 0,98 <sup>(c)</sup> 1,1 <sup>(d)</sup> 1,68 <sup>(e)</sup>	21,1 ± 0,54 <sup>(k)</sup>	Kumar, Banerjee e Das, 2014
<i>Chlorella vulgaris</i> <i>P. subcapitata</i>	7	0,5	Simulação de variações de CO <sub>2</sub> (% v/v)	1,110 ± 0,07 <sup>(f)</sup> 0,903 ± 0,064 <sup>(g)</sup>	-	Gonçalves et al., 2016
<i>Mistura de Espécies</i> <sup>(h)</sup>	6-9	30	Queima de carvão	-	10,38 ± 1,10	Aslam et al., 2017
<i>Chlorella vulgaris</i> 395	11	100	Planta de Energia	1,3	-	Pavlik et al., 2017
<i>Chlorella vulgaris</i>	11	20	Simulado	-	-	Sadeghizadeh et al., 2016
<i>Acutodesmus obliquus</i>	14	11	Gerador a Diesel	1,66 ± 0,04 <sup>(i)</sup> 2,04 ± 0,05 <sup>(j)</sup>	12,2 ± 1,8 14,6 ± 0,7	Côrrea et al., 2017

Fonte: O autor (2017)

Legendas: (a) Sem diluir o gás de emissão, (b) 100 % gás de emissão, (c) 50 % gás de emissão, (d) 25 % gás de emissão, (e) Conexão seriada de FBRs, (f) 7 % de CO<sub>2</sub>, (g) 9 % de CO<sub>2</sub>, (h) predominância de *Desmodesmus* sp., (i) Para vazão de 1 L.min<sup>-1</sup>, (j) Para vazão de 2 L.min<sup>-1</sup>, (k) Em gás de emissão diluído.

Nota-se **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** que a produtividade no experimento I foi menor nos FBRs que não receberam injeção de gases do gerador ( $0 \text{ L.min}^{-1}$ ), sendo aproximadamente 50 % inferior ao encontrado nos FBRs em que os gases do gerador foram adicionados.

TABELA 4.3 - PRODUTIVIDADE DA BIOMASSA EXPERIMENTO I

Vazão de Gases de Emissão	k (dia <sup>-1</sup> )	Pmax (g.L <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )
0 L.min <sup>-1</sup>	0,166 ± < 0,01	0,059 ± < 0,01
1 L.min <sup>-1</sup>	0,201 ± > 0,02	0,105 ± < 0,01
2 L.min <sup>-1</sup>	0,220 ± > 0,01	0,111 ± < 0,01

Fonte: O autor (2017)

A taxa de crescimento específico foi também maior nos FBRs com injeção de gases de emissão do que nos FBRs que não receberam os mesmos; entretanto, a diferença de vazão empregada ( $1 \text{ L.min}^{-1}$  ou  $2 \text{ L.min}^{-1}$ ) não apresentou diferença significativa com relação a produtividade de biomassa, mostrando que a produção de biomassa por dia de cultivo foi indiferente a vazão de gases de emissão empregados.

Ao estudar a influência dos gases de emissão de uma planta de energia sobre cultivos de microalga da espécie *Chlorella sp.*, Yadav et al. (2015) descobriu que a produtividade de biomassa variava em relação a diluição dos gases de emissão no meio de cultivo. Segundo a pesquisa, feita em escala laboratorial, a produtividade dos cultivos que receberam 10 % de gases de emissão foi de  $0,191 \pm 0,11 \text{ g.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ , enquanto que os cultivos que receberam 5 % de gases de emissão foi  $0,273 \pm 0,012 \text{ g.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ . Esta pequena diferença de concentração nos gases de emissão já foi suficiente para aumentar a produtividade em 42 %. Isto demonstra que a diluição dos gases de emissão no meio de cultivo pode levar a diferentes resultados de produtividades de biomassa.

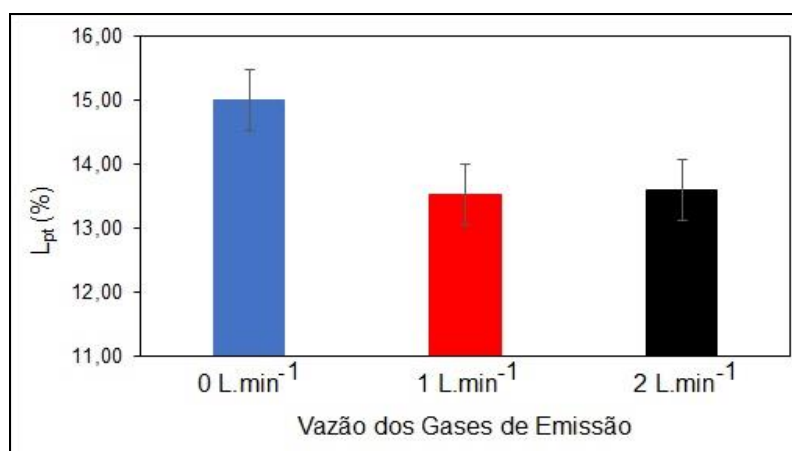
#### 4.1.5 *Análise da Biomassa Seca*

##### 4.1.5.1 Lipídios Totais: Experimento I

Após o 15<sup>o</sup> dia de experimento nos FBRs, os cultivos passaram pelo processo de floculação, filtragem e secagem para a obtenção de toda biomassa seca presente. É por meio da biomassa seca que os lipídios totais ( $L_{pt}$ ) são extraídos e quantificados. O GRÁFICO 4.3 apresenta a porcentagem de lipídios totais na biomassa obtida em cada uma das vazões de gases de emissão utilizados neste experimento. Percebe-se que os FBRs que não tiveram gases de emissão provenientes do gerador tiveram a maior quantidade de lipídios na sua biomassa seca ( $15,01 \pm 0,87$  % em massa) quando comparados aos que FBRs receberam somente ar atmosférico. A diferença no teor lipídico dos cultivos dos FBRs pode ser explicada pelos experimentos de Napan et al. (2015), descrito no capítulo 2.7.1.4. Neste, os autores propuseram que a presença de metais pesados nos gases de emissão poderia inibir a produção de lipídios pelas células de microalga. Portanto, a menor quantidade de lipídios pode ser explicada pela presença de metais pesados nos cultivos que receberam gases de emissão do grupo gerador.

Embora os resultados para quantidade de lipídio são condizentes com os encontrados por Côrrea et al. (2017), que obtiveram  $14,6 \pm 0,7$  % de lipídios totais na biomassa da mesma espécie cultivada (Tabela 4.2), a diferença na quantidade de lípidos entre os FBRs que recebem e os que não receberam gases de emissão não foi significativa; ou seja, para aqueles autores, a injeção de gases de emissão não influenciou na quantidade de lipídios totais presentes na biomassa.

GRÁFICO 4.3 - LIPÍDIOS TOTAIS (% w/w) EM MEIO DE CULTIVO ARTIFICIAL CHU NOS FBRs DO EXPERIMENTO I



Fonte: O autor (2017)

#### 4.1.5.2 Identificação dos Ácidos Graxos: Experimento I

Os ácidos graxos encontrados na biomassa dos cultivos em meio artificial são apresentados na Tabela 4.4. Para a biomassa de microalga obtida por meio deste meio, a maior presença de ácidos graxos foram de ácidos palmíticos (C16:0), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), independente da vazão de gases de emissão inseridos no período de cultivo. Juntos, estes três tipos representaram aproximadamente 75 % (em peso) dos ácidos graxos presentes nas amostras cultivadas. Os resultados são diferentes dos encontrados por Nascimento e colaboradores (2013) ao estudarem a composição de ácidos graxos na espécie *Scenedesmus obliquus* (agora *Acutodesmus obliquus*) para avaliarem a possibilidade de produção de biodiesel. Segundo eles, a quantidade de ácido graxo do tipo palmítico foi de 52,07 % dos ácidos encontrados, seguidos pelo oleico (21,46 %). Esta diferença de resultados pode ser explicada pelo fato de os autores terem utilizados condições diferentes do experimento I, visto que foram realizados em escala laboratorial (temperatura e luminosidade controlados), em FBRs de 600 mL e empregando outras vazões de aeração de ar atmosférico.

TABELA 4.4 – IDENTIFICAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DA BIOMASSA CULTIVA EM MEIO ARTIFICIAL

	1 L.min <sup>-1</sup>		2 L.min <sup>-1</sup>		0 L.min <sup>-1</sup>	
Ácidos Graxos	%		%		%	
C14:0	3,32	± 0,29	3,88	± 0,63	0,95	± 0,14
C16:0	26,60	± 1,63	30,66	± 0,88	23,94	± 5,69
C16:1	1,68	± 0,77	1,52	± 0,91	2,76	± 0,75
C17:1	11,87	± 1,03	-		11,75	± 1,18
C18:0	2,26	± 0,27	2,76	± 0,12	2,11	± 1,14
C18:1n-9c	8,79	± 0,51	13,55	± 2,55	11,54	± 3,35
C18:2n-6c	19,08	± 0,29	20,51	± 1,32	14,20	± 6,48
C18:3n-3	26,40	± 0,74	27,11	± 2,00	33,47	± 8,98
<b>Composição em Peso</b>						
Saturados	32,19		37,30		27,00	
Monoinsaturado	22,33		15,07		26,05	
Poliinsaturado	45,48		47,62		47,66	

Fonte: O autor (2017)

A composição dos ácidos graxos influencia diretamente a qualidade do biodiesel que pode ser fabricado com o óleo extraído da biomassa. A presença dos ácidos graxos em cada molécula influencia as características técnicas do biodiesel, como o Número de Cetano e o escoamento viscoso a frio, por exemplo (MITTELBAACH & REMSCHMIDT, 2004). O número de cetano foi relacionado com o retardo de ignição e a qualidade de queima de combustível. De acordo com Meher et al. (2006), quando maior o Número de Cetano, maior a qualidade do biocombustível, uma vez que um alto Número de Cetano ajuda nas propriedades a frio do combustível.

Quanto maiores e mais saturadas as cadeias de ácidos graxos presentes, maior é o Número de Cetano encontrado nos combustíveis (DEMIRBAS, 2005). Embora as cadeias de ácidos graxos que foram encontradas no óleo de microalga sejam cadeias longas, aproximadamente 50 % do total de ácidos graxos são de cadeias poliinsaturadas. Além do mais, a alta presença de ácidos graxos insaturados do tipo linoleico e linolênico foram relacionadas a um baixo Número de Cetano dos biocombustíveis e a uma baixa qualidade de combustão (KNOTHE

et al., 2003). Estes dois tipos de ácidos graxos juntos corresponderam a mais de 40 % dos ácidos graxos encontrados no óleo de microalga deste experimento.

Além do Número de Cetano, outro ponto que normalmente é avaliado para testar a qualidade de um biodiesel é referente à estabilidade oxidativa. A estabilidade à oxidação do biodiesel depende de fatores como traços de metais pesados, peróxidos, incidência de luz e ar, além da presença de ligações duplas e posição das ligações duplas e triplas nos ácidos graxos que compõem a cadeia (KNOTHE et al., 2003). Segundo Ramos et al. (2009), diversos autores correlacionaram que quanto maior a presença de ácido graxos poliinsaturados, menor é a estabilidade do biodiesel à degradação oxidativa.

## 4.2 EXPERIMENTO II: CRESCIMENTO DO CULTIVO EM MEIO ALTERNATIVO

Após a inoculação dos fotobiorreatores de 11 L com 9 % (v/v) de substrato de dejetos suíno biodigerido, uma amostra de água de 200 mL foi retirada e filtrada para ser feita a avaliação dos nutrientes disponíveis no meio. Os parâmetros de avaliação foram descritos no capítulo 3.5 e os resultados serão apresentados no capítulo 4.2.6.

### 4.2.1 *Concentração dos Gases: Experimento II*

Como o melhor resultado para o crescimento celular em meio de cultivo artificial CHU foi obtido com a injeção de gases de emissão a 1 L.min<sup>-1</sup>, a mesma vazão de gases foi empregada neste experimento. Os parâmetros de gases de injeção foram detalhados na Tabela 3.3. A diferença em relação ao experimento I é que, agora, os gases na saída do FBR airlift também foram medidos a fim de se verificar o potencial de biorremediação por parte do cultivo de microalgas.

A aferição dos gases foi feita diariamente em triplicata após os mesmos terem sido comprimidos no compressor de 150 L e após passaram pelo meio de cultivo, ou seja, na saída dos FBRs. Os resultados das medições realizadas na entrada e na saída dos FBRs em cada dia de experimento são apresentados no GRÁFICO 4.4 para cada um dos seis gases analisados.

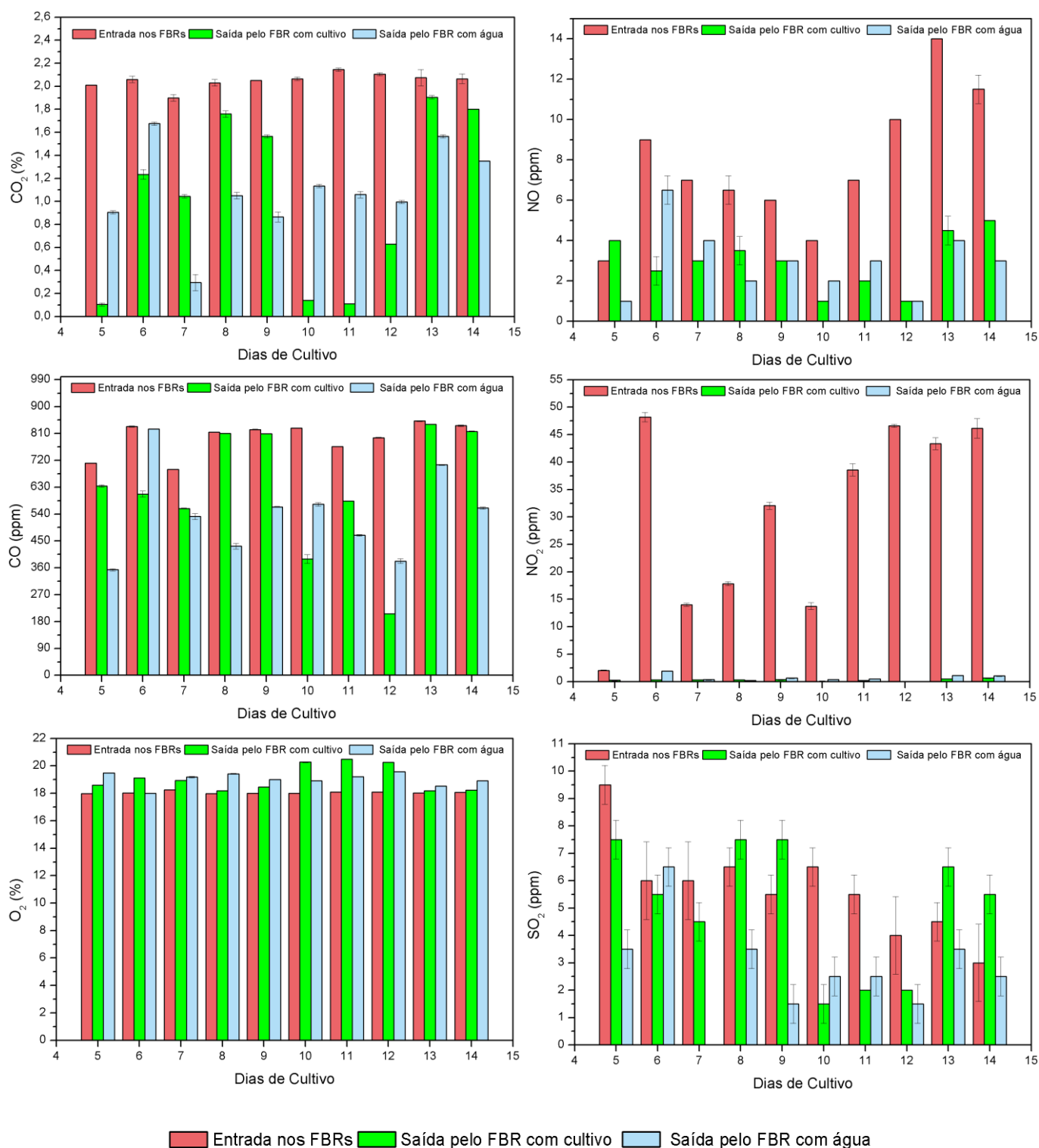
Os resultados para a concentrações de gases injetados nos FBRs foram semelhante aos encontrados no experimento I, sendo em média: 2,05 % (v/v) de CO<sub>2</sub>; 38,06 ppm de NO<sub>x</sub>; 795 ppm de CO; 5,07 ppm de SO<sub>2</sub> e 18,6 % (v/v) de O<sub>2</sub> para os dias de experimento.

Dependendo da fonte, gases de combustão contêm diferentes concentrações de dióxido de carbono, podendo ser superior a 10 % (v/v); entretanto, a tolerância da microalga a concentração imposta depende da espécie e das condições de cultivo (ZHAO et al., 2015). Segundo Cheah et al. (2014), microalgas da espécie *Scenedesmus sp* possuem alta tolerância a concentrações de CO<sub>2</sub> (entre 10 – 20 % v/v); porém, a melhor concentração de CO<sub>2</sub> para seu crescimento foi observada como 2 % (v/v), semelhante ao encontrado nas emissões do gerador. Pavlik et al. (2017) obtiveram suas melhores concentrações de biomassa seca da espécie *Chlorella vulgaris* 395 quando injetados gases com concentração de 5 % (v/v) de CO<sub>2</sub> em comparação às concentrações de 7 e 10 % (v/v). As menores concentrações de dióxido de carbono na saída dos FBRs do experimento II demonstraram a possibilidade de reduzir gás carbônico para atmosfera. Uma hipótese para diferença na redução das concentrações deste gás nos FBRs (quando comparados entre os dias) pode dada pelo tempo necessário para utilização do gás carbônico das microalgas. Isto significa que maiores diferenças de concentrações significam que as microalgas estão utilizando o gás carbônico dissolvido, enquanto o oposto é verdadeiro.

Os gases de nitrogênio tiveram uma redução da concentração na saída, assim como resultados obtidos por Côrrea et al. (2017) ao trabalhar com o mesmo tipo de emissão e fotobiorreator.

A maior diminuição da concentração de NO<sub>2</sub> observada nas saídas dos FBRs quando comparados ao NO já era esperado devido a maior solubilidade de dióxido de nitrogênio em meio aquoso (DORA et al., 2009). A utilização de uma vazão de 1 L.min<sup>-1</sup> na entrada dos FBRs possibilitou uma maior dissolução de gases (quando comparados a vazões mais altas), devido à menor velocidade de bolhas no interior do fotobiorreator, o que possibilita uma maior eficiência na troca de massa do gás para o líquido (CÔRREA et al., 2017).

GRÁFICO 4.4 – CONCENTRAÇÃO DOS GASES DE EMISSÕES NA ENTRADA E SAÍDA DOS FBRs DO EXPERIMENTO II



Fonte: o autor (2017)

A concentração de dióxido de enxofre nos gases de combustão era esperada que fosse menor que 10 ppm devido ao combustível utilizado no



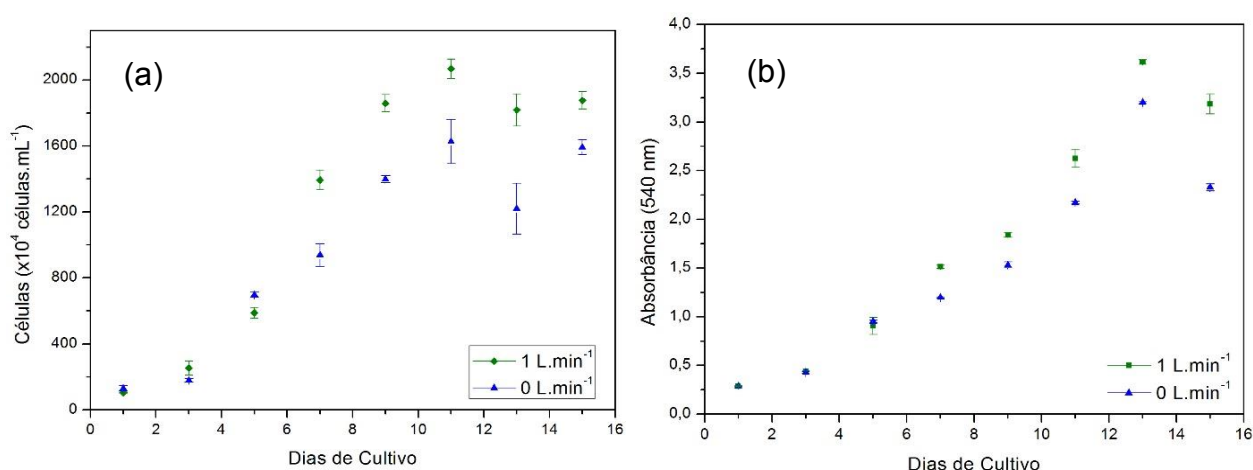
gerador, que é um diesel de baixa concentração de enxofre ( $< 10$  ppm). Esta concentração de  $\text{SO}_2$  é significativamente menor que a concentração nos gases de emissão que alguns autores adicionam à cultura de microalgas para avaliar a influência do crescimento de biomassa. Esta diferença pode ser explicada devido as diferentes fontes do gás de combustão (HUANG et al., 2016). Ao estudar a concentração de emissão de uma planta de termoeletrônica, Duarte et al. (2017) descobriu que a espécie *Chlorella fusca* LEB 111 foi capaz de suportar até 400 ppm de  $\text{SO}_2$  e NO. Estas concentrações são superiores as concentrações encontradas no gás de emissão do gerador.

As concentrações de oxigênio na saída dos FBRs foram superiores as entradas, assim como resultados os encontrados por Côrrea e colaboradores (2017).

#### 4.2.2 Crescimento Celular no Experimento II

O crescimento celular ou concentração celular ao longo do período de cultivo é apresentado no GRÁFICO 4.5:

GRÁFICO 4.5 - VARIAÇÃO DO CRESCIMENTO CELULAR EM FUNÇÃO DO TEMPO NOS CULTIVOS DO EXPERIMENTO II



Fonte: o autor (2017)

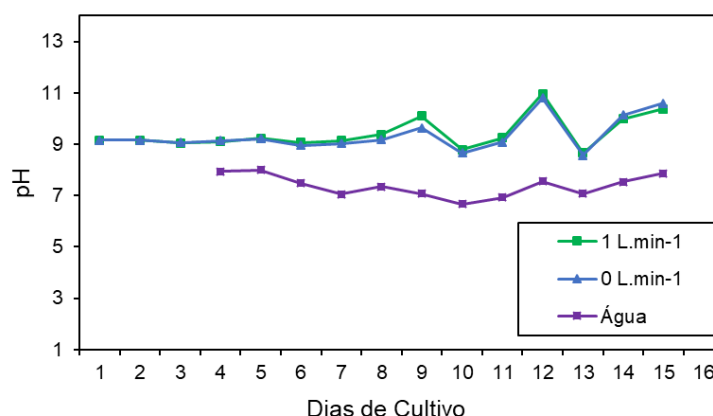
Legendas: (a) – Técnica de contagem de células.  
(b) – Espectrofotometria.

Semelhante ao que ocorreu no experimento com meio artificial, a concentração celular nos FBRs do experimento II, com meio suíno, apresentou pequena variação até o quinto dia de experimento, em que se começou a injeção de gases de emissão. Nos FBRs em que ocorreram a injeção dos gases de emissão ( $1 \text{ L.min}^{-1}$ ), a concentração celular foi maior do que o cultivo sem a injeção dos mesmos gases. O pico de concentração celular deu-se no 11º dia de cultivo para ambos os cultivos, sendo  $2068 \pm 58 (\times 10^4 \text{ células.mL}^{-1})$  e  $1627 \pm 135 (\times 10^4 \text{ células.mL}^{-1})$  para os cultivos com e sem gases providos do gerador, respectivamente. A técnica de espectrofotometria (GRÁFICO 4.5 (b)) apresentou resultados semelhantes a técnica de contagem de células em termos de padrão de crescimento celular.

#### 4.2.3 pH nos FBRs do Experimento II

A variação do pH ao longo dos cultivos em meio suíno é apresentada no GRÁFICO 4.6. Diferentemente dos cultivos em meio CHU realizados no experimento I, os cultivos do experimento II iniciaram com pH mais elevados devido meio alternativo ter um teor básico.

GRÁFICO 4.6 – VARIAÇÃO DO pH NOS CULTIVOS DO EXPERIMENTO II EM FUNÇÃO DO TEMPO



Fonte: o Autor (2017)

Nota-se que, independente da injeção de gases ou não, a variação do pH é semelhante para ambos os cultivos ao longo dos 15 dias de experimento, ficando

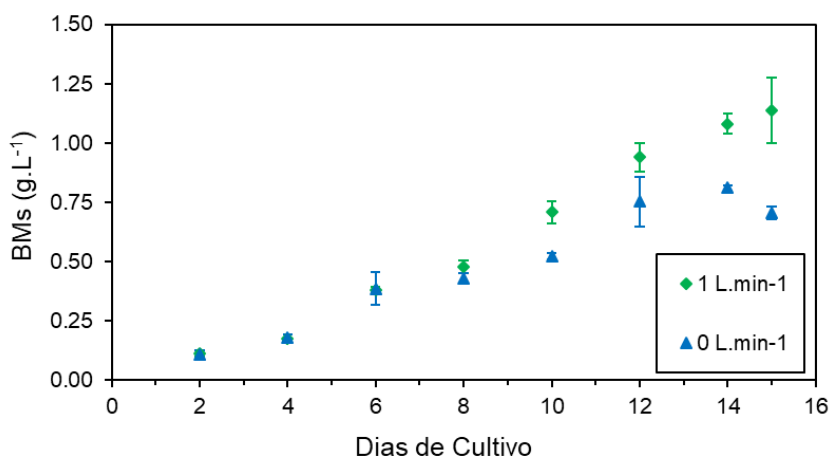
dentro do intervalo entre 9 e 11. Os FBRs que foram preenchidos somente com água e que também tiveram a injeção de gases de emissão a uma vazão de  $1 \text{ L.min}^{-1}$  mantiveram o pH entre 6 e 8,0.

Ao analisar diversas concentrações de dejetos suíno no meio de cultivo de microalgas da espécie *Scenedesmus obliquus* para avaliação de produtividade de biomassa, Taher (2015) iniciou seus experimentos com pH próximo a 8 em FBRs do tipo *airlift* de 11 L de cultivo, chegando a um valor de pH superior a 11 no final dos seus experimentos.

#### 4.2.4 Concentração de Biomassa Seca nos FBR do Experimento II

A variação da concentração de biomassa seca em cada FBR em que se teve ou não a injeção de gases do gerador é apresentada no GRÁFICO 4.7. Para os cultivos em meio suíno que não receberam gases de emissão, a concentração final de biomassa seca (BMs) obtida foi de  $0,71 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}$ . Esta concentração foi menor que para os cultivos com injeção de gases de emissão, que obtiveram uma concentração final de  $1,14 \pm 0,14 \text{ g.L}^{-1}$ ; isto é, os FBRs que receberam a injeção de gases do gerador tiveram uma concentração final de biomassa seca em seus cultivos cerca de 60 % maior que os cultivos sem a injeção de gases de emissão. Isto se deve principalmente a maior disponibilidade de  $\text{CO}_2$  disponível no meio.

GRÁFICO 4.7 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA SECA NO CULTIVOS DO EXPERIMENTO II



Fonte: o autor (2017)

Foi possível observar também que, mesmo com a diminuição da concentração celular a partir do 11 ° dia de cultivo (GRÁFICO 4.5), a concentração de biomassa seca no cultivo continuou a aumentar até o último dia de cultivo (GRÁFICO 4.7). Isto é explicado devido a diminuição dos nutrientes do meio de cultivo, fazendo com que as microalgas passem por um período de privação (ou estresse) de nutrientes e direcionem seu metabolismo para produção de reserva de energia, como lipídios (HO, CHEN e CHANG, 2012; TAHER, 2013).

Ao estudar a influência da diluição de gases de emissão sobre cultivo de microalgas da espécie *Chlorella sorokiniana*, Kumar e colaboradores (2014) descobriram que a injeção de 100 % de gás de emissão permitia menores concentrações de biomassa seca quando comparados aos cultivos que recebiam gases de emissão diluídos a uma taxa de 25 e 50 % em ar atmosférico (Tabela 4.2). A concentração final obtida por eles foi de 0,68 g.L<sup>-1</sup> e 1,1 g.L<sup>-1</sup> nos cultivos com 100 % e 25 % de gás de emissão, respectivamente. Isto demonstra que a concentração de biomassa seca final também é influenciada pela taxa de diluição dos gases de emissão. A concentração seca de biomassa obtida nos experimentos II foi 32 % menor que os resultados obtidos por Corrêa et al. (2017) ao usar o mesmo tipo de fotobiorreator, porém com maior tempo de injeção de gases de emissão.

A taxa específica de crescimento e a produtividade de biomassa dada ao longo dos experimentos é detalhada na Tabela 4.5 a seguir.

TABELA 4.5 - PRODUTIVIDADE E TAXA DE CRESCIMENTO AO LONGO DO EXPERIMENTO II

Vazão dos Gases de Emissão	k (dia <sup>-1</sup> )	P <sub>max</sub> (g.L <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )
1 L.min <sup>-1</sup>	0,178 ± < 0,01	0,079 ± 0,013
0 L.min <sup>-1</sup>	0,145 ± 0,015	0,046 ± < 0,01

Fonte: o autor (2017)

A produtividade de biomassa para os FBRs que receberam a injeção de gases de emissão durante uma hora por dia foi mais alta: cerca de 70% maior para as culturas que receberam os gases provenientes do gerador, demonstrando ser possível o aumento da produtividade de biomassa quando inseridos gases de

emissão comparados ao que não receberam. A produtividade para os FBRs que receberam gás de emissão foi semelhante a produtividade obtida por Kumar e colaboradores (2014) ao injetar gases de emissão sem a diluição com ar atmosférico (Tabela 4.2).

#### 4.2.5 *Análise da Biomassa Seca*

##### 4.2.5.1 Lípidios Totais: Experimento II

Após os 15 dias de experimento, a cultura foi retirada do FBR e ocorreu a etapa de floculação e secagem da biomassa. Com a biomassa seca e triturada foi possível avaliar a quantidade de lipídios tanto na biomassa do FBR que recebeu gases de emissão quanto na que foi cultivada em um FBR que recebeu somente ar atmosférico. O resultado da quantidade de lipídios é apresentado no QUADRO 4.1.

QUADRO 4.1 – QUANTIDADE DE LIPÍDIOS TOTAIS NA BIOMASSA DOS CULTIVOS DO EXPERIMENTO II

	1 L.min <sup>-1</sup>	0 L.min <sup>-1</sup>
	%	%
Lípidios Totais	19,6 ± 0,8	18,7 ± 1,3

Fonte: o Autor (2017)

Embora a primeira vista pareça que a quantidade de lipídios totais na biomassa que recebeu gases de emissão (1 L.min<sup>-1</sup>) seja superior a quantidade de lipídios na biomassa dos FBRs que não os receberam, aplicando o teste da ANOVA com 95 % de confiabilidade nos indica que os mesmos não apresentam diferença estatística significativa ( $p > 0,2$  para  $\alpha = 0,05$ ); ou seja, mesmo que a concentração celular nos cultivos dos FBRs que tenham recebido gases de emissão tenham sido maiores, os valores de lipídios totais encontrados na biomassa é independente da injeção de gases de emissão naquela vazão e tempo determinados no começo do experimento. Isto demonstra que a injeção de gases de emissão nestas condições não estimulou ou inibiu a produção de

lipídios pelas microalgas. A quantidade de lipídios totais foi superior à quantidade de lipídios obtidas por Côrrea et al. (2015) ao realizar experimentos com o mesmo FBR, porém com meio artificial e injeção de gases de emissão por um período superior. Por outro lado, a quantidade de lipídios totais encontradas por Taher (2013) para a o mesmo tipo de FBR, porém com 10 % (v/v) de dejetos suíno como meio de cultivo e sem a injeção de gases de emissão, foi superior (25,68 % de  $L_{pt}$  para esta espécie). A diferença da quantidade de lipídios pode ser explicada pelas diferentes condições de cultivo empregados que levam a diferentes comportamentos no metabolismo da microalga (SANTOS, 2016; TAHER, 2013; CÔRREA et al., 2017).

#### 4.2.5.2 Ácidos Graxos: Experimento II

Após a quantificação dos lipídios totais os mesmos foram avaliados com relação à identificação e quantificação dos ácidos graxos. Os resultados para os FBRs com vazão de gases de emissão são detalhados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 - IDENTIFICAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM MEIO NATURAL

	1 L.min <sup>-1</sup>			0 L.min <sup>-1</sup>		
Ácidos Graxos	%			%		
C16:0	30,60	±	1,26	30,63	±	0,20
C18:0	2,18	±	0,32	2,20	±	0,81
C18:1n-9c	22,98	±	3,26	15,60	±	1,77
C18:2n-6c	12,20	±	1,44	15,03	±	1,31
C18:3n-3	32,04	±	2,96	36,54	±	3,07
<b>Composição em Peso</b>						
Saturados	38,78			32,83		
Monoinsaturado	22,98			15,60		
Poliinsaturado	44,23			51,57		

Fonte: o Autor (2017)

A maior quantidade em massa dos ácidos graxos presentes tanto nos FBRs que receberam ou não gases do gerador foram os ácidos graxos palmíticos

(C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:3). Segundo Huang et al. (2010) a composição dos ácidos graxos das microalgas é bem variada e depende da espécie cultivada. Segundo os autores, os ácidos graxos nas microalgas são, em maioria, compostos por cadeias curtas de carbono (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>), conforme encontrados nos experimentos I e II.

Ao cultivar microalgas da espécie *Scenedesmus sp* (atual *Acutodesmus sp*) em meio alternativo (dejetos suíno 10% v/v) e 4 L.min<sup>-1</sup> de ar atmosférico, Taher (2013) obteve teores dos ácidos graxos C16:0 (24,5 %), C18:1 (45,8 %) e C18:2 (13,1 %). Por outro lado, experimentos realizados por Nascimento et al. (2013) com a espécie *Scenedesmus obliquus*, cuja taxonomia desde 2015 a define como *Acutodesmus obliquus* (SANTOS, 2016), obteve resultados diferentes para a distribuição de ácidos graxos na biomassa desta espécie quando comparados aos resultados do experimento II desta dissertação e de Taher (2013). Segundo ele, a composição dos ácidos graxos foi em maioria compostas por C16:0 (52,07 %) e C18:1 (21,43 %). Isto exemplifica que as condições de cultivo podem influenciar significativamente na distribuição (teor em massa) dos ácidos graxos presentes na biomassa da microalga e, conseqüentemente nas propriedades que o combustível produzido com ela possa apresentar.

Em se tratando da distribuição dos ácidos graxos entre saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, percebeu-se que a distribuição é semelhante ao que ocorreu em meios de cultivo artificial do experimento I. A maioria dos ácidos graxos encontrados foram de cadeias poliinsaturadas seguidos por saturadas e mono insaturadas. Esta distribuição de ácidos graxos poderá levar a mesma qualidade de biodiesel produzido discutido no experimento I com relação ao Número de Cetano e estabilidade oxidativa.

#### 4.2.6 Biorremediação de Nutrientes: Experimento II

Além da injeção dos gases de emissão provenientes do gerador, o meio de cultivo utilizado nos FBRs do experimento II apresentava uma grande carga inicial de nutrientes que não poderiam ser descartados diretamente no meio ambiente. Esta carga de nutrientes é devido ao dejetos suíno e significa que, além de biorremediar os nutrientes presentes no meio, as microalgas deveriam ser

capazes de biorremediar as emissões de combustão. O experimento II teve este objetivo e mostrou ser possível o crescimento celular neste tipo de meio. A Tabela 4.7 apresenta a concentração inicial e final dos parâmetros avaliados na água residual do cultivo após a retirada da biomassa presente.

TABELA 4.7 - BIORREMEDIAÇÃO DE NUTRIENTES NO EXPERIMENTO II

Parâmetros	Unidades	Concentração inicial	Concentração Final	% (Redução)	Limite de detecção
Nitrogênio Amoniacal	mg.L <sup>-1</sup>	86	<0,01	<b>100</b>	0,01
Nitrogênio Total	mg.L <sup>-1</sup>	86,01	0,02	<b>99,98</b>	0,01
Fosfato	mg.L <sup>-1</sup>	9,1	0,02	<b>99,78</b>	0,01
Sulfato	mg.L <sup>-1</sup>	<1	<1	-	1
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	0,04	0,09	-	0,01
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	<0,01	<0,01	-	0,01

Fonte: o autor (2017)

Com relação a presença de nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e fosfato a redução destes parâmetros foi de cerca de 100 %, o que mostra uma boa eficiência desta espécie em biorremediar nutrientes do meio mesmo quando há injeção de gases de combustão no meio de cultivo. Os resultados são semelhantes aos obtidos por Miyawaki (2014), que cultivou microalgas da espécie *Scenedesmus disciformis* em efluente suíno e a injeção de biogás no meio de cultivo, obtendo redução de nitrogênio amoniacal e fósforo na ordem de 99,3 e 99,2 %, respectivamente. Além deste, Taher (2015) conseguiu reduzir a quantidade de nutrientes dos seus cultivos com efluente suíno (10 % v/v do volume de cultivo) entre 82 - 99,6 % da quantidade inicial. Isto, por hora, retirou a hipótese de que a injeção de gases de emissão no cultivo para aumentar a concentração de biomassa poderia reduzir o potencial de biorremediação de nutrientes em um cultivo com meio alternativo.



### 4.3 EXPERIMENTO III: CRESCIMENTO CELULAR EM CULTIVO ALTERNATIVO DE ALTO VOLUME

O último experimento consistiu em estender a escala dos experimentos I e II para escalas de engenharia, em que o volume de cultivo de microalgas com mitigação de gases de emissão pudesse ser realizado em até 10.000 L de volume, aumentando a quantidade de biomassa obtida. O sistema de acoplamento empregado no NPDEAS é apresentado na FIGURA 3.5 e precisou ser quantificado quanto a vazão de fluídos no fixador de emissões para total discretização do sistema.

#### 4.3.1 *Vazão de Fluídos no Fixador de Emissões*

Na entrada inferior do fixador de emissões [FIGURA 3.5 (I)], o trocador de calor entrega os gases do gerador a uma velocidade média de  $13 \text{ m.s}^{-1}$ . Esta velocidade foi aferida com o anemômetro a uma distância de 5 e 15 cm do bocal para que a vazão de gases pudesse ser calculada por meio da Eq. (14). Adotando a densidade dos gases de emissão como se fosse ar na temperatura de 300 K na pressão de uma atmosfera, a vazão mássica pode ser determinada por:

$$V_{gi} = 1,1644 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 13 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 9,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 0,144 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (20)$$

Portanto, a vazão mássica de entrada de gases de emissão no fixador de emissões é de aproximadamente  $0,144 \text{ kg.s}^{-1}$ . Em termos de vazão volumétrica, os gases do gerador entram no fixador de emissões a  $0,123 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ . Esta vazão corresponde aproximadamente a  $7410 \text{ L.min}^{-1}$ .

A vazão volumétrica das emissões provenientes do gerador determinou o tempo de injeção durante o experimento III. Como a vazão é elevada, o tratamento de gases é feito em dias alternados, para que se possa acompanhar os efeitos no cultivo do FBR.

#### 4.3.2 Concentração dos Gases injetados: Experimento III

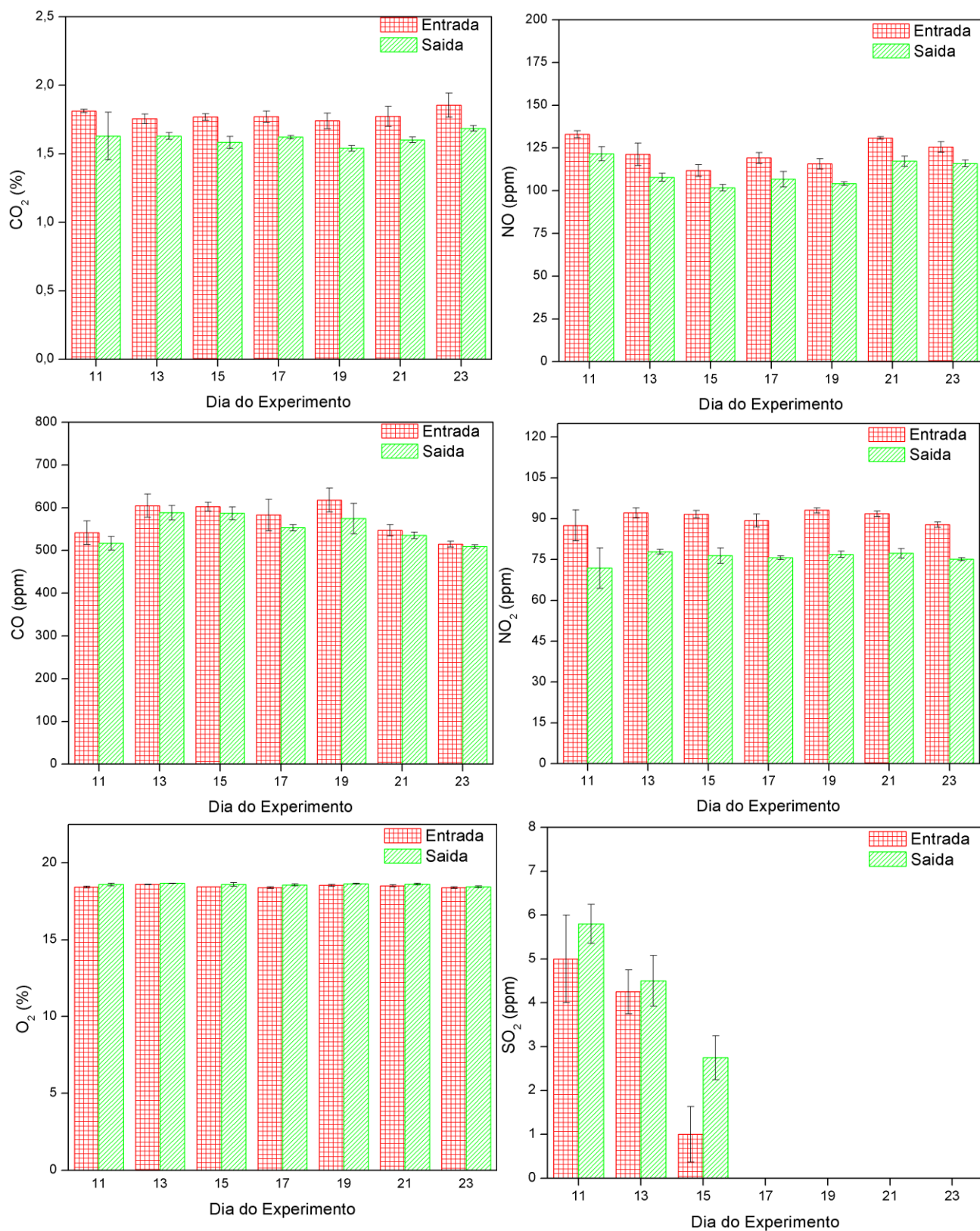
As injeções das emissões do gerador ocorreram durante sete dias alternados de experimento. Os gráficos referentes às concentrações na entrada e na saída do fixador de emissões para cada um dos gases analisados são apresentados no GRÁFICO 4.8. Os resultados obtidos da emissão do gerador foram semelhantes aos dos experimentos I e II.

Para o gás carbônico, a concentração na entrada do fixador de emissões foi maior que a concentração de saída em todos os dias de experimento, semelhante ao que ocorreu no experimento II com os FBRs *airlifts*. Por outro lado, as concentrações de CO não sofreram variações. Trabalhos realizados por Corrêa e colaboradores (2015) mostraram que a composição da concentração de saída de

gases de CO, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foram maiores que as saídas nos FBRs do tipo *airlift*.

A diferença dos valores medidos para as concentrações de NO e NO<sub>2</sub> nos dias do experimento III nos indica que o cultivo de microalga pode ter a capacidade de fixação destes gases além do gás carbônico, conforme resultados obtidos por Côrrea et al. (2015).

GRÁFICO 4.8 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GASES DE EMISSÃO NA ENTRADA E NA SAÍDA DO FIXADOR DE EMISSÕES

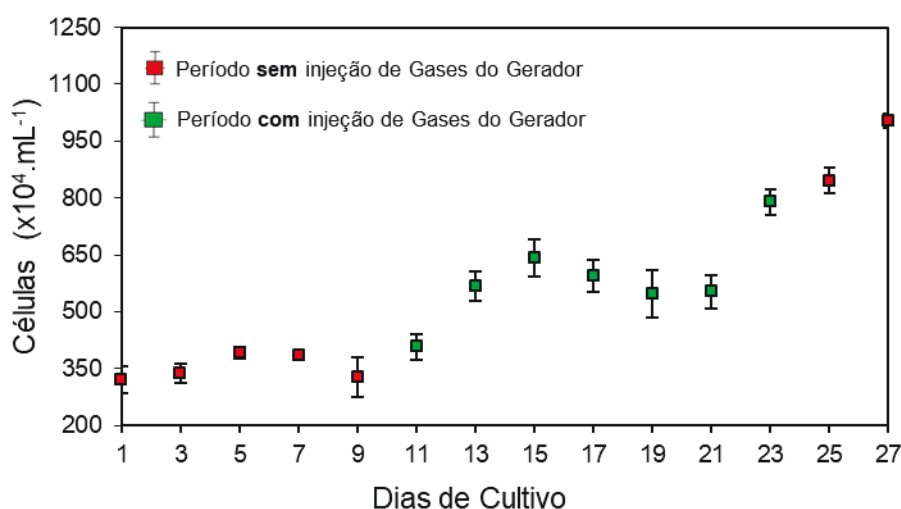


Fonte: o autor (2017)

#### 4.3.3 Concentração Celular: Experimento III

Após a inoculação do fotobiorreator com 4 % de dejetos suíno e concentração inicial de  $321 \pm 34$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>), o mesmo foi acompanhado com relação aos seus parâmetros de crescimento. Foi esperado que o FBR atingisse a fase exponencial de crescimento para que se pudesse começar a injeção de gases provenientes do gerador, semelhante ao que foi feito nos experimentos II e III. Entretanto, o FBR não conseguiu chegar à etapa exponencial de crescimento de cultivo até o décimo dia de experimento, conforme apresentado no GRÁFICO 4.9. Este comportamento pode ser explicado pelo alto volume de cultivo do FBR ou por uma baixa eficiência de troca gasosa entre o ar atmosférico e o cultivo feitas no Desgasser. Foi a partir do 11º dia cultivo que os gases do gerador foram injetados, em dias alternados para se tentar obter uma maior concentração celular.

GRÁFICO 4.9 – VARIAÇÃO DO CRESCIMENTO CELULAR NO FBR COMPACTO DE 10 m<sup>3</sup>



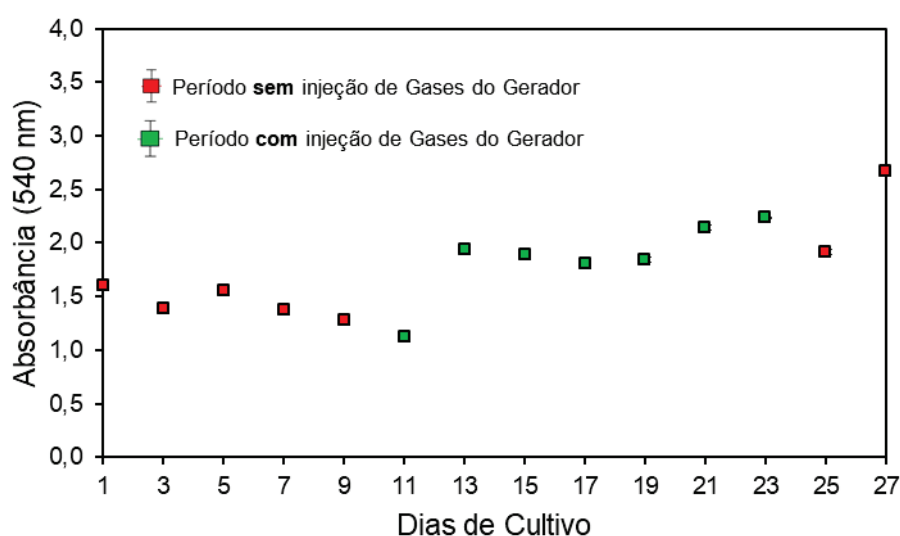
Fonte: O autor (2017)

O aumento do número de células no FBR compacto foi de aproximadamente 213 %, cuja concentração no último dia de experimento chegou a  $1003 \pm 19$  ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>). Ao trabalhar com meio suínos em escalas laboratoriais, Taher (2013) alcançou o número máximo de células de 835 ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>) e 1259 ( $\times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup>) utilizando 5 e 10 % (v/v) de dejetos suíno nos cultivos, respectivamente. Isto demonstra que o número de células em escala

de engenharia, com auxílio de gases de emissão com maiores concentrações de CO<sub>2</sub> podem chegar a concentrações celulares semelhantes às escalas laboratoriais, em que a temperatura e a luminosidade podem ser controlados.

Os resultados também podem ser analisados quanto à técnica de espectrofotometria, apresentado no GRÁFICO 4.10.

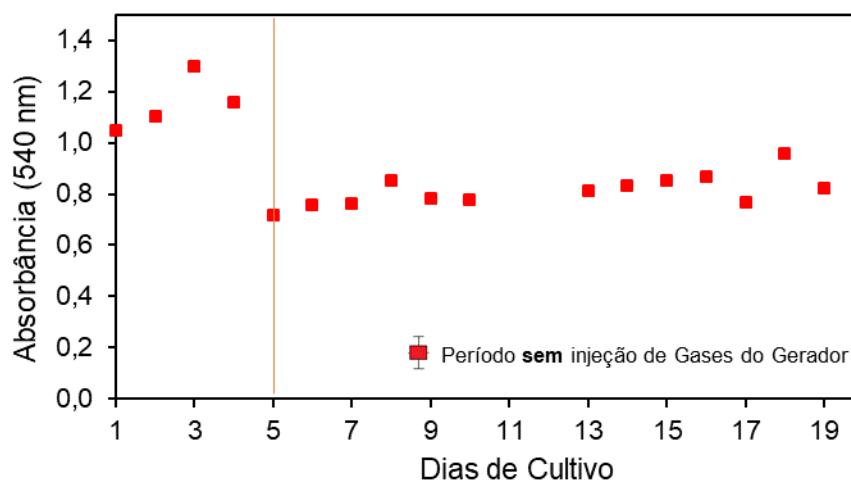
GRÁFICO 4.10 - ESPECTROFOTOMETRIA DO MEIO DE CULTIVO AO LONGO DO TEMPO NO FBR COMPACTO DE 10 m<sup>3</sup>



Fonte: O autor (2017)

Em etapas anteriores ao experimento III, em que somente o dejetos suíno foi utilizado como meio alternativo juntamente com injeção de ar atmosférico à 2 pcm, o crescimento celular de células no cultivo não era visto nem durante longos períodos de tempo, como a mostrado no GRÁFICO 4.11 que mantinha a concentração celular próxima a inicial, mesmo após 15 dias da diluição do meio suíno no FBR, que foi realizado no quinto dia.

GRÁFICO 4.11 - ESPECTROFOTOMETRIA DO MEIO DE CULTIVO SEM A INJEÇÃO DE GASES AO LONGO DO TEMPO EM FBR COMPACTO



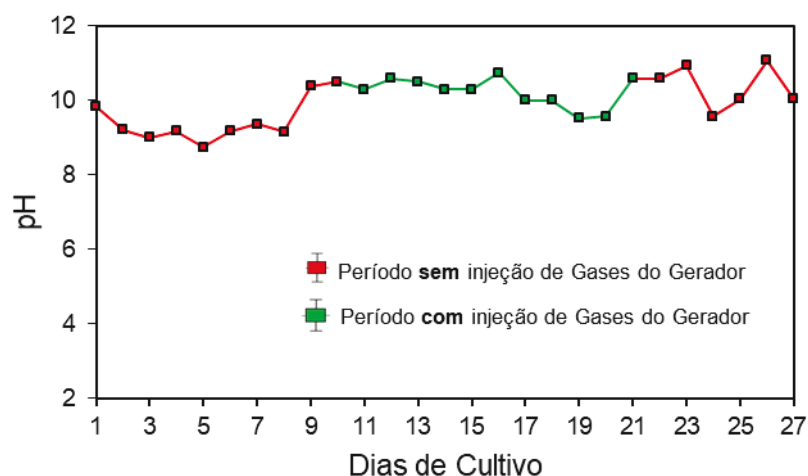
Fonte : Adaptado de FINGER et al. (2017b)

#### 4.3.4 pH no Cultivo do Experimento III

O pH do meio de cultivo foi avaliado diariamente para acompanhamento. Ele foi medido por meio de uma amostra do FBR compacto e o resultado da variação ao longo do experimento é apresentado no GRÁFICO 4.12. O pH do experimento III começou mais alto que os experimentos anteriores devido ao meio de cultivo utilizado. Segundo Taher (2015), a utilização de dejetos suíno aumenta o pH do cultivo pelo alto teor de nitrogênio amoniacal presente.

No primeiro dia o pH do cultivo foi de 9,84, chegando a 11,07 (maior valor) no 26º dia de cultivo. O pH não foi diminuído com soluções tampões devido ao fato de o FBR ter alto volume de cultivo, o que pode encarecer o custo de produção de biomassa, tornando o processo menos atrativo industrialmente. Além do mais, era esperado que a alta vazão dos gases de emissão pudesse fazer com que o pH reduzisse, assim como os trabalhos realizados por Choi et al. (2017). Entretanto, a redução do pH no experimento III não aconteceu, provavelmente devido a baixas concentrações de CO<sub>2</sub> nos gases de emissão quando comparados ao do autor.

GRÁFICO 4.12 – VARIAÇÃO DO pH DO CULTIVO AO LONGO DO TEMPO: EXPERIMENTO III

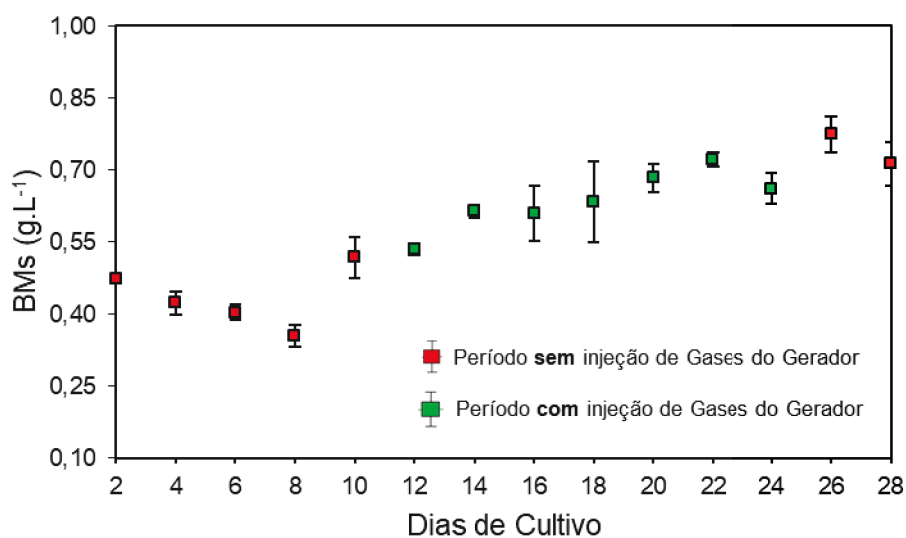


Fonte : o Autor (2017)

#### 4.3.5 Concentração de Biomassa Seca no FBR do Experimento III

A variação da concentração de biomassa seca no cultivo ao longo do experimento é apresentada no GRÁFICO 4.13. A concentração inicial durante a inoculação do FBR foi de  $0,47 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$ , chegando ao valor  $0,71 \pm 0,05 \text{ g.L}^{-1}$  no último dia de experimento: um aumento de cerca 50 % da concentração de biomassa inicial.

GRÁFICO 4.13 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BMs: EXPERIMENTO III



Fonte : o Autor (2017)

A concentração celular (BMs) alcançada ao final do experimento III foi inferior ao dos experimentos I e II. Ao comparar também os resultados com outros autores presentes na literatura (Tabela 4.2), percebeu-se que a concentração celular final foi semelhante ao daqueles autores que utilizaram gases de emissão em seus cultivos sem diluí-los em ar atmosférico, como é o caso de Radmann et al. (2011) e Kumar e colaboradores (2014), que conseguiram uma concentração de  $0,68 \text{ g.L}^{-1}$ . Portanto, pode-se dizer que, embora a concentração alcançada seja menor que a obtida por vários autores que realizam seus experimentos em escala laboratorial, as concentrações de biomassa seca obtidas ao final dos experimentos não são muito discrepantes. Além do mais, a diferença de concentração pode ser explicada por uma variada gama de fatores, tais como meio de cultivo empregado, tipo de FBR, volume de cultivo, condições ambientais empregadas, concentração inicial de células, vazão de areação de gases nos cultivos, espécie empregada, tempo de experimento e fonte dos gases de emissão. Estes parâmetros, separados ou em conjunto, contribuem para as diferenças encontradas na literatura.

#### 4.3.6 *Análise da Biomassa Seca*

##### 4.3.6.1 Lipídios Totais: Experimento III

A partir do início do sistema de tratamento de gases de emissão (11º dia de experimento), 3 L de cultivo eram removidos do FBR compacto, em dias alternados, para avaliação da quantidade de lipídios totais presentes na biomassa e, conseqüentemente, identificação dos ácidos graxos. Este teste teve intuito de avaliar se o processo de acumulação de lipídios na biomassa da microalga era inibido pelos gases de combustão provindos do gerador. No início do processo de injeção de gases a quantidade de lipídios totais na biomassa presente no FBR era de  $12 \pm 1 \%$ , enquanto que ao final do experimento (dia 28) a quantidade de lipídios totais apresentada foi de  $15 \pm 1 \%$ . Os resultados estão dentro do esperado, uma vez que a quantidade de lipídios foi semelhante aos encontrado por Côrrea et al. (2017) e Nascimento et al. (2013) ao analisarem a composição de lipídios da mesma espécie, sendo 14 e 16,73 %, respectivamente. Além do mais, Côrrea et al. (2017) já tinha demonstrado que a vazão de ar injetado no



cultivo poderia variar a composição de lipídios na biomassa (Tabela 4.2) assim como os resultados obtidos do experimento I, apresentados anteriormente no GRÁFICO 4.3.

#### 4.3.6.2 Ácidos Graxos: Experimento III

A identificação dos ácidos graxos foi feita em dias alternados entre o décimo primeiro e vigésimo terceiro dias de cultivo, além do último dia antes da finalização do experimento (27° dia). O intuito era avaliar se o sistema de tratamento de gases influenciava a distribuição entre ácidos graxos saturados, monossaturados e poli-insaturados na biomassa de microalgas, além de identificar quais ácidos graxos estão presentes efetivamente na biomassa cultivada neste tipo de cultivo. O resultado da identificação dos ácidos graxos é apresentado na Tabela 4.8, enquanto que a distribuição das cadeias dos ácidos ao longo do cultivo é dada no GRÁFICO 4.14.

Dentre os ácidos graxos presentes em maioria na biomassa do cultivo do experimento III estavam (em ordem do maior para de menor quantidade): o ácido linoleico (C18:3), palmítico (C16:0), C17:1 e oleico (C18:1). Estes tipos de ácidos graxos foram os mesmos encontrados na biomassa dos experimentos I e II; entretanto, os ácidos graxos encontrados na biomassa deste experimento apresentaram quantidades menores de ácidos palmíticos e quantidade superiores de ácidos linoleicos.

Segundo experimentos realizados por Kumar e colaboradores (2014), a injeção de gases de combustão aumentou o tamanho das cadeias de ácidos graxos e o grau de saturação das mesmas. Entretanto, no experimento III, não foi observado diferenças significativas com relação as cadeias de ácidos graxos nem do grau de saturação entre o primeiro dia e o último dia de injeção de gases.

Ao compararmos o óleo de microalga obtido com óleos que são comumente utilizados para a produção de biodiesel, como de soja e o de palma (RAMOS et al., 2009), percebe-se que a saturação das cadeias de ácidos graxos obtidas na biomassa do experimento III é semelhante aos do óleo de soja, que apresenta 59 % em massa de ácidos graxos poliinsaturados, principalmente devido a presença do ácido linoleico (C18:2) (Tabela 4.9). Isto indica que a qualidade de biodiesel produzido pode ser semelhante ao biodiesel produzido

com óleo de soja; porém, há ainda necessidade de produzir o combustível proveniente da biomassa de microalgas para comparação do desempenho em campo (TAHER, 2013; NASCIMENTO et al., 2013), visto que o que temos hoje são apenas previsões.

TABELA 4.8 - IDENTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NO EXPERIMENTO III

Ácidos Graxos	Dias de Cultivo							
	11	13	15	17	19	21	23	27
	%	%	%	%	%	%	%	%
C16:0	25,36 ± 3,46	24,15 ± 0,64	24,90 ± 1,96	26,32 ± 1,91	24,24 ± 3,23	22,04 ± 2,04	22,88 ± 3,92	23,48 ± 2,37
C16:1	-	-	-	4,23 ± 0,24	-	-	-	-
C17:1	16,77 ± 1,13	15,42 ± 2,58	15,81 ± 4,08	13,90 ± 2,43	16,14 ± 1,33	16,57 ± 1,93	16,87 ± 2,32	14,71 ± 2,44
C18:1n-9c	11,25 ± 1,56	14,08 ± 3,75	13,87 ± 4,21	12,32 ± 5,03	11,08 ± 1,75	9,86 ± 1,06	13,25 ± 2,92	11,11 ± 3,10
C18:2n-6c	7,86 ± 1,02	8,24 ± 0,57	7,43 ± 0,33	7,06 ± 0,23	8,90 ± 1,46	9,02 ± 1,68	7,02 ± 1,22	10,10 ± 0,83
C18:3n-3	38,75 ± 1,99	38,11 ± 1,81	37,99 ± 1,05	36,17 ± 0,70	39,65 ± 1,84	42,51 ± 0,51	39,98 ± 3,83	40,59 ± 1,78
<i>Composição em peso</i>								
Saturados	25,36	24,15	24,90	26,32	24,24	22,04	22,88	23,48
Monoinsaturados	28,02	29,50	29,68	30,45	27,21	26,43	30,12	25,82
Poliinsaturados	46,62	46,35	45,42	43,23	48,55	51,53	47,00	50,70

Fonte: o autor (2017)

TABELA 4.9 – COMPARAÇÃO COM ÓLEOS DE SOJA E DE PALMA

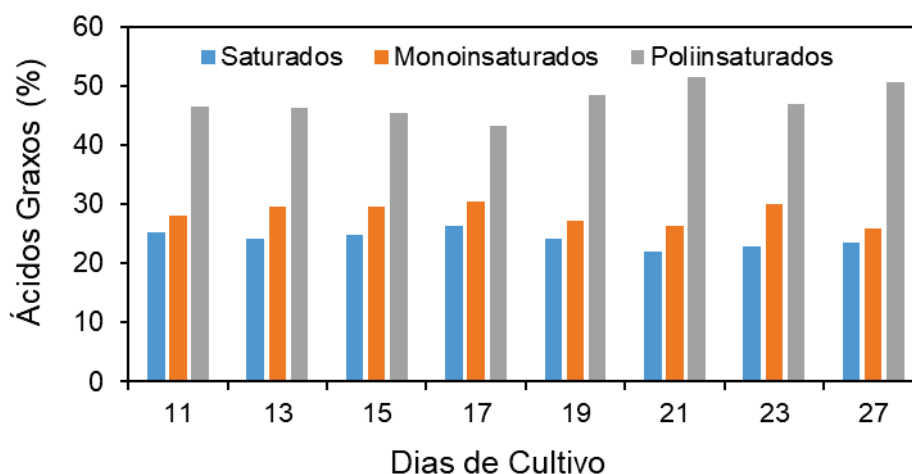
		Ácidos Graxos						Saturação		
		C16:0	C17:1	C18:1	C18:2	C18:3	Outros	Saturados	Monoinsaturados	Poliinsaturados
Óleo de Microalga <sup>1)</sup>	∞	23,48	14,71	11,1	10,1	40,59	-	23,48	25,82	50,7
Óleo de Soja <sup>2)</sup>		11,3	-	24,9	53,0	-	10,8	15,3	25,6	59,1
Óleo de Palma <sup>2)</sup>		36,7	-	46,1	8,6	-	8,6	44,7	46,4	8,9

Fonte: o autor (2017)

Legendas: (1) – Último dia de cultivo do Experimento III. Espécie *Acutodesmus Obliquus*, cultivada em FBR compacto com mitigação de gases de emissão

(2) – Adaptado de Ramos et al. (2009)

GRÁFICO 4.14 –DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS POR DIA DE CULTIVO



Fonte : O autor (2017)

#### 4.3.7 Biorremediação de Nutrientes: Experimento III

Desde o primeiro dia de tratamento de gases (11º dia de experimento), a água residual proveniente da retirada da biomassa para análise de lipídios também foi levada para avaliação com relação aos parâmetros de nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, nitrato, nitrito, sulfato e fosfato. Nos dias em que houve a injeção de gases provenientes do gerador, uma amostra de água foi levada para análise a fim de avaliar o biorremediação dos nutrientes dispersos nela. O resultado para a variação destes nutrientes entre o 11º dia e o 23º é disposto na Tabela 4.10.

TABELA 4.10 - BIORREMEDIAÇÃO DE NUTRIENTES: EXPERIMENTO III

Parâmetros	Unidades	Período de Injeção de Emissões		% (Redução)	Limite de detecção
		Concentração 11º dia	Concentração 23 º dia		
Nitrogênio Amoniacal	mg.L <sup>-1</sup>	65	15	<b>76,92</b>	0,01
Nitrogênio Total	mg.L <sup>-1</sup>	69,5	19,6	<b>71,80</b>	0,01
Fosfato	mg.L <sup>-1</sup>	1,07	0,98	<b>8,41</b>	0,01
Sulfato	mg.L <sup>-1</sup>	17,56	15,33	<b>12,70</b>	1
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	20	20,3	-	0,01
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	0,73	0,8	-	0,01

Fonte : O autor (2017)

A redução de nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, fosfato e sulfato da água nos períodos de injeção de gases de emissão foi de aproximadamente 77 %, 71 %, 9 % e 13 %, respectivamente. A diminuição na concentração destes parâmetros neste período nos indica que o sistema de tratamento de gases proposto não altera a possibilidade de biorremediação do meio pelas microalgas com relação a estes parâmetros. A redução dos parâmetros avaliados no cultivo foi, no entanto, menor que o esperado, uma vez que nos experimentos realizados por Taher (2013) a redução foi entre 82 - 99,6 % e de quase 100 % nos cultivos do experimento II (Tabela 4.7). Além do mais, trabalhos realizados por Miyawaki (2014), a redução dos teores de nitrogênio amoniacal e fósforo foi de aproximadamente 99 % em 15 dias de cultivos. A explicação para esta diferença pode ser avaliada pelos trabalhos realizados por Zhu et al. (2013). Nestes, os autores demonstraram que a redução de nitrogênio total (NT) e fosfato total (PT) do meio de cultivo pela microalga da espécie *Chlorella zofingiensis* era influenciada pela concentração da demanda química de oxigênio (DQO) no início dos experimentos. Segundo eles, quando mais alta era a concentração inicial de DQO, maior era a porcentagem de remoção de nitrogênio total e maior a remoção de fosfato total. Dados da DQO não foram coletados no experimento desta dissertação para comparação com a literatura.

Ao trabalhar com FBRs de 3 L de volume cultivando a microalga da espécie *Chlorella vulgaris* (predominância), García e colaboradores (2017) relataram que o nível de diluição do dejetos suíno no cultivo influenciou a redução de nutrientes do cultivo por parte da microalga. Segundo eles, a diluição do dejetos suíno em 20 vezes foi capaz de fazer com que a redução de nitrogênio total e fosfato fosse de 48 e 84 %, respectivamente. Por outro lado, quando a diluição de dejetos suíno no meio era de 10 vezes, a redução dos mesmos parâmetros foram de 72 e 81 %, respectivamente. Isto demonstra que o potencial de redução de nutrientes por parte das microalgas é influenciado pela espécie, pelo tipo de FBR e pelas condições de cultivo (diluição do meio alternativo). O experimento III pode ter tido um resultado inferior ao dos apresentados na literatura devido as condições do experimento (FBR, diluição do dejetos suíno, DQO inicial e a própria injeção de gases de emissão). A fim de avaliar melhor a biorremediação de nutrientes neste tipo de FBR compacto, mais experimentos deverão ser realizados com o intuito de avaliar as melhores condições para biorremediação.

## 5 CONCLUSÕES

O trabalho demonstrou ser possível a utilização de meio alternativo e de gases de emissão de um gerador em fotobiorreatores compactos de alto volume de cultivo com intuito de aumentar a quantidade de biomassa produzida. A seguir, as principais conclusões da dissertação são listadas de acordo com os objetivos específicos descritos na secção 2.10.2.

- (a) Em fotobiorreatores do tipo *airlift* inoculados com meio artificial CHU, a injeção de gases de emissão durante uma hora diária possibilitou concentrações celulares superiores aos cultivos que receberam somente ar atmosférico, demonstrando que um período de uma hora diária de injeção de gases de emissão foi suficiente para aumentar a concentração final de biomassa seca.
- (b) Mesmo utilizando meio alternativo como meio de cultivo, a concentração de biomassa final em FBRs do tipo *airlift* também foi superior nos cultivos que receberam gases de emissão provenientes do gerador quando comparado aos que receberam somente ar atmosférico.
- (c) Em cultivos de alto volume, o aumento da concentração de células de biomassa seca foi também observado após a injeção de gases de emissão; entretanto, o crescimento celular foi menor que os observados em FBRs do tipo *airlift*.
- (d) A quantidade de lipídios obtida na biomassa da microalga *Acutodesmus obliquus* foi dependente do meio e das condições de cultivo utilizado, como tipo de FBR e vazão dos gases de emissão. A distribuição das cadeias de ácidos graxos encontrados nesta espécie foi semelhante à distribuição de ácidos graxos do óleo de soja (comumente utilizado para a produção de biodiesel no Brasil), sendo predominantemente poliinsaturadas.

- (e) Houve redução da concentração da maioria dos gases de emissão do gerador ao passarem pelos cultivos de microalgas, com exceção do dióxido de enxofre. A redução da concentração foi maior nos FBRs do tipo *airlift* do que na coluna de fixação, possivelmente devido a vazão de gases em cada um dos experimentos realizados.
- (f) A biorremediação de nutrientes do meio de cultivo alternativo (dejeito suíno) foi possível mesmo com a injeção de gases de emissão. A redução de nitrogênio e fosfato foram maiores em FBRs do tipo *airlift* do que no FBR compacto de alto volume de cultivo, demonstrando que a biorremediação dos nutrientes é dependente do tipo de FBR utilizado e das condições de cultivo, como volume de diluição do efluente.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (a) A utilização de microalgas para mitigação de gases de emissão do gerador mostrou-se promissor quanto à possibilidade de aumentar a produtividade de biomassa em fotobiorreatores do tipo *airlift* e em compactos de alto volume de cultivo. Com isto, sugere-se que se empregue outras fontes de emissão, como tratadores térmicos de lixo, por exemplo, para avaliar o potencial de crescimento da microalga *Acutodesmus obliquus* em outras concentrações de gases.
- (b) A injeção de gases de emissão foi feita durante uma hora por dia; portanto, o estudo de outros tempos de emissão também é recomendado para detalhar a resistência desta espécie quanto a outros tempos de injeção.
- (c) A biomassa não foi avaliada quanto à presença de metais pesados que poderia haver; portanto, uma avaliação destes parâmetros, somados a avaliação de parâmetros de contaminação patológicos, pode indicar se a biomassa poderia ser utilizada para outros fins se não a produção de combustíveis, como suplementos alimentares, por exemplo.

- (d) O emprego de outras espécies de microalgas nos FBRs dos experimentos também poderia ser feito para avaliar o potencial de produção de biodiesel de outras espécies devido as diferenças de composição lipídicas e de ácidos graxos entre elas.



## REFERÊNCIAS

ASLAM, A.; THOMAS-HALL, S. R.; MUGHAL, T. A.; SCHENK, P. M. Selection and adaptation of microalgae to growth in 100% unfiltered coal-fired flue gas. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 271-283. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro, 2004.

BECKER EW. Microalgae: biotechnology and microbiology. Cambridge studies in microbiology 10. **Cambridge: Cambridge University Press**, 293 pp. 2008.

BICUDO, C. E. M; MENEZES, M. **Gêneros de algas de águas continentais do Brasil**. São Carlos: RiMa, 2005.

BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. **Journal of Biotechnology**, v. 70, p. 313 – 321, 1999.

BRACHT, ADELAR; ISHII-IWAMOTO, E.L; **Métodos de Laboratório em bioquímica**. Primeira Edição, ISBN 85-204-1338-2. Capítulo 2. 2003.

BRANCO, K.B.Z.F. **Estudo da transesterificação *in situ* da microalga *Scenedesmus sp.* visando à síntese de ésteres para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2013.

BRONZATO, GIOVANA ROBERTA FRANCISCO. **Seleção de linhagens de microalgas para a produção de biodiesel**. Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Bioquímica - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2012.

BUEHENER, M.R; YOUNG, P.M; WILLSON, B; RAUSEN, D; SCHOONOVER, R; BABBIT, G; BUNCH, S. Microalgae Growth Modeling and Control for Vertical Flat Panel Photobioreactor. **American Control Conference**, **thA10.4**. p. 1-6. 2009

CARDOSO, A.; VIEIRA, G. E. G.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de Combustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**. v. 9, n. 4. 2011.

CHEAH, W.Y.; SHOW, P.L.; CHANG, J.S.; LING, T.C.; JUAN, J.C. Biosequestration of atmospheric CO<sub>2</sub> and flue gas-containing CO<sub>2</sub> by microalgae. **Bioresource technology**, v. 184, p.190-201. 2015

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae, **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3. p 294-306 . 2007.

CHNG, LEE; CHAN, D.J.C; LEE, K. T. Sustainable production of bioethanol using lipid-extracted biomass from *Scenedesmus dimorphus*. **Journal of Cleaner Production**. p.1-6. 2016.

CHOI, Y. Y; JOUN, J. M; HONG, M. E; MINH, P. H; CHANG, W. S; SIM, S. J. Development of large-scale and economic pH control system for outdoor cultivation of microalgae *Haematococcus pluvialis* using industrial flue gas. **Bioresource Technology**, 2017 (**Article in press**).

CHU, S. P. The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae. **Journal of Ecology**, v. 30, p. 284 – 325. 1942.

CORRÊA, D.O.; SANTOS, B.; DIAS, F.G.; VARGAS, J.V.C.; MARIANO, A.B.; BALMANT, W.; ROSA, M.P.; SAVI, D.C.; KAVA, V.; GLIENKE, C.; ORDONEZ, J.C. Enhanced biohydrogen production from microalgae by diesel engine hazardous emissions fixation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, n. 33, p. 21463-21475. 2017.

COUTTEAU, P. Micro-algae. In: LAVENS, P.; SORGELOOS, P. Manual on the production and use of live food for aquaculture. **FAO Fisheries Technical Paper**, n. 361. Rome, FAO. 295p. 1996.

DE SOUZA, A. M.; ZAPPAROLI, I. D.; SESSO FILHO, U. A.; BRENE, P. R. A. Estrutura produtiva do Brasil, Rússia, Índia e China (BRIC) e seus impactos nas emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 34. 2015.

DEMIRBAS, AYHAN. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in energy and combustion science**, v. 31, n. 5, p. 466-487. 2005.

DORA, J; GOSTOMCZYK, M.A; JAKUBIAK, M; KORTYLEWSKI, W; MISTA, W; TKACZUK, M. Parametric studies of the effectiveness of oxidation of NO by ozone. **Chemical and Process Engineering**, v. 30, p. 621-34. 2009.

DUARTE, J. H.; COSTA, J. A. V. Synechococcus nidulans from a thermoelectric coal power plant as a potential CO<sub>2</sub> mitigation in culture medium containing flue gas wastes. **Bioresource technology**, v. 241, p. 21. 2017.

DUARTE, J.H; FANKA, L. S; COSTA, J. A. V. Utilization of simulated flue gas containing CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO and ash for Chlorella fusca cultivation. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 159-165. 2016.

FINGER, G.; MARTINEZ, J.; MARTINEZ, L.; COSTA, I.; RIGATTI, L.; KOVARA, Y.; GONCALVES, A. BALMANT, W.; MARIANO, A.; VARGAS, J. Modelling and Simulation of a Shell and Tube Heat Exchanger used for Reducing Flue Gas Temperature for Microalgae Mitigation. **24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering**, p. 1-9. 2017a.

FINGER, G.; MARTINEZ, J.; KOVARA, Y.; GONCALVES, A.; COSTA, I.; TAHER, D.; VARGAS, J.; MARIANO, A. Photobioreactor Inoculation with Swine Sewage for Microalgae Cultivation. **24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering**, p. 1-7. 2017b.

FOLCH, J.; LESS, M.; SLOANE STANLEY, G.H., A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. **Biological Chemistry**, v. 226, p. 497-509. 1957.

GARCÍA, D.; POSADAS, E.; GRAJEDA, C.; BLANCO, S.; MARTÍNEZ-PÁRAMO, S.; ACIÉN, G.; GARCÍA-ENCINA, P.; BOLADO, S; MUÑOZ, R. Comparative evaluation of piggery wastewater treatment in algal-bacterial photobioreactors

under indoor and outdoor conditions. **Bioresource technology**, v. 245, p.483-490. 2017.

GIORDANO, M.; RAVEN, J.A. Nitrogen and sulfur assimilation in plants and algae, **Aquatic Botany**, V. 118, p. 45-61. 2014.

GONÇALVES, A.; RODRIGUES, C. M; PIRES, J. C; SIMÕES, M; The effect of increasing CO<sub>2</sub> concentrations on its capture, biomass production and wastewater bioremediation by microalgae and cyanobacteria. **Algal Research**, v. 14, p. 127-136, 2016.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D; PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia Electronica** 4(1): 9 . 2001.

HARTMANN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practices**, v. 22, p. 475-477. 1973.

HO, S-H.; CHEN, C-Y.; CHANG, J-S. Effect of light intensity and nitrogen starvation on CO<sub>2</sub> fixation and lipid/carbohydrate production of an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 244-252. 2012.

HO, S. H.; CHEN, W.M ; CHANG, J.S; *Scenedesmus obliquus* CNW-N as a potential candidate for CO<sub>2</sub> mitigation and biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p 8725–8730. 2010.

HO, S. H.; HUANG, S. W.; CHEN, C. Y.; HASUNUMA, T.; KONDO, A.; CHANG, J. Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock. **Bioresource Technology**, v. 135, p 191-198. 2013.

HOSSEINI, N.S; SHANG, H; ROSS, G. M; SCOTT, JOHN A. Microalgae Cultivation in novel top-lit gas-lift open bioreactor. **Bioresource Technology**, v.192, p. 432– 440. 2015.

HUANG, G; CHENG, F; KUANG, Y; HUAN HE; AN QUIN. Current Techniques of Growing Algae Using Flue Gas From Exhaust Gas Industry: A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, p. 1220-1238. 2016.

HUANG, G.; CHEN, F.; WEI, D.; ZHANG, X.; CHEN, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. **Applied energy**, v. 87, p. 38-46. 2010.

HUBER G.W; IBORRA, S; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Review**, v. 106, p. 4044– 4098. 2006.

IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Techonology RoadMap, Bioenergy for Heat and Power. Segunda Edição. 2012.

KASIRI, S; ULRICH, A; PRASAD, V. Optimization of CO<sub>2</sub> fixation by *Chlorella kessleri* cultivated in a closed raceway photo-bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 144-155. 2015.

KIM, J. H.; SIMON, T. W.; VISKANTA, R. Journal of heat transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results [editorial]. **Journal of Heat Transfer**. v. 115, p. 5-6.1993.

KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C.; RYAN, T. W. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. **Fuel**, v. 82, n. 8, p. 971-975. 2003.

KUMAR, K; BANERJEE, D; DAS, D. Carbon Dioxide sequestration from industrial flue gas by *Chlorella Sorokiniana*. **Bioresource Technology**, v. 152, p.225–233. 2014.

LARA-GIL, J. A.; SENÉS-GUERRERO, C; PACHECO, A. Cement flue gas as a potential source of nutrients during CO<sub>2</sub> mitigation by microalgae. **Algal Research**, v. 17, p. 285-292. 2016.

LI, X. K.; XU, J. L.; GUO, Y.; ZHOU, W. Z.; YUAN, Z. H. Effects of simulated flue gas on components of *Scenedesmus raciborskii* WZKMT. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 339-344. 2015.

LOURENÇO, SERGIO O. **Cultivo de Microalgas Marinhas- Princípios e Aplicações**. São Carlos. RiMa.2006. 606p. ISBN – 8576561131.2006.

MAQUIGERAL. **Catálogo de Produto Modelo MAQ 12W**. Disponível em:< <http://br.sdmo.com/Content/Subsidiaries/BR/Boletins/12W.pdf>> Acesso em: 26 de novembro de 2016.

MCGIN, P.J; DICKINSON, K.E; BHATTI, S; FRIGON, J.C; GUIOT S.R; O'LEARY, SJB. Integration of microalgae cultivation with industrial waste remediation for biofuel and bioenergy production: opportunities and limitations. **Photosynthesis Research**, v.109, p. 231–247. 2011.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268. 2006.

MIAO, X. & WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 841-846. 2006.

MILANO, J.; ONG, H. C; H.H. MASJUSKI; W.T CHONG; MAN KEE LAM, LOH, P.K; VELLAYAN,V. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 180– 197. 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Participação de renováveis na matriz energética brasileira é três vezes superior ao indicador mundial. Disponível em: < <https://goo.gl/qBrRWy>> Acesso em: 02 de dezembro de 2016

MIRANDA, J; **Produção de Bioetanol a partir da Microalga *Scenedesmus obliquus***. Dissertação de mestrado pela Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do título de grau de Mestre em Energia e Bioenergia. 2011.

MITTELBAACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel: The comprehensive handbook**; Börsedruck GmbH, Wien. 2004.

MIYAWAKI, BRUNO. **Purificação de biogás através de cultivo de microalgas em resíduos agroindustriais**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. 137 pp. 2014.

MOLINA, G.G; BELARBI, E; ACIÉN F.F; MEDINA, RA; CHISTI. Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 491–515. 2003.

MORAIS, KELI CRISTIANE CORREIA. **Análise e desenvolvimento de aquicultura da microalga *Phaeodactylum tricornutum* em crescimento autotrófico e mixotrófico em fotobiorreatores compactos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. 2011.

MORAIS, M. G; COSTA, J. A. V. Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. **Energy Conversion Management**, v. 48, p. 2169–2173. 2007.

MOSTAFA, A.S.M. Microalgal Biotechnology: Prospects and Applications. **Plant Science**, N.K. Dhal and S.C. Sahu (Eds.). InTech. p. 275-314. 2012.

NAPAN, K; TENG, L; QUINN, J; WOOD, B. Impact of heavy metals from flue gas integration with microalgae production. **Algal Research**, v. 8, p. 83-88. 2015.

NASCIMENTO, I. A.; MARQUES, S. S. I.; CABANELAS, I. T. D.; PEREIRA, S. A., DRUZIAN, J. I.; DE SOUZA, C. O.; NASCIMENTO, M. A. Screening microalgae strains for biodiesel production: lipid productivity and estimation of fuel quality based on fatty acids profiles as selective criteria. **Bioenergy research**, v. 6, n. 1, p. 1- 3. 2013.

NETRAVALI, A; CHABBA, S. Composites get greener, **Materials Today**, v. 6, n. 4, p 22-29. 2003.

NIESSEN WR. **Combustion and Incineration Processes**. 3rd ed. New York: Marcel Dekker Inc; 2002.

OLIVEIRA, A. C. **Produção de biomassa de microalgas *Scenedesmus sp.* em efluente de bovinocultura biodigerido**. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2013.

ONO, E; CUELLO, J.L. Carbon Dioxide Mitigation Using Thermophilic Cyanobacteria. **Biosystems Engineering**, v. 96, n. 1, p 129–134. 2007.

PAVLIK, D.; ZHONG, Y.; DAIEK, C.; LIAO, W.; MORGAN, R.; CLARY, W.; LIU, Y. Microalgae cultivation for carbon dioxide sequestration and protein production using a high-efficiency photobioreactor system. **Algal Research**, v. 25, p. 413-420. 2017.

PEREIRA, V.D; DA COSTA, M.V.P; ALMEIDA, G.H.G; MARTINS, G.V; TAHER, D.M; MARIANO, A.B; VARGAS, J.V.C. Análise da concentração de lipídios em biomassa de microalgas em diferentes quantidades de substrato. **6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel/9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. p.1-2. 2016.

PÉREZ, B. E.; PINA, C. I.; RODRIGUEZ, L. P. Kinetic model for growth of *Phaeodactylum tricornutum* in intensive culture photobioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 3, p. 520-525. 2008.

Pires, J.C.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Martins, F.G; Simões, M.; Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: engineering aspects and biorefinery concept. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.5, p. 3043-3053. 2012

PLANO NACIONAL DE ENERGIA, Ministério de Minas e Energia. Disponível em: < <https://goo.gl/EsEvgF> > Acesso em: 03 de Dez. de 2016.

PULZ, O; GROSS, W. Valuable Products from Biotechnology of Microalgae. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 65, p. 635-648. 2004.

RADMANN, E; CAMERINI, F.V; SANTOS, T; COSTA, J.A.V. Isolation and application of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> resistant microalgae in biofixation of CO<sub>2</sub> from thermoelectricity plants. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 3132–3136. 2011.



RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261-268. 2009.

RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, Ministério de Minas e Energia. Disponível em: < <https://goo.gl/8V8EMq> > Acesso em: 03 de Dezembro de 2015.

ROSA, JORGE MIGUEL CARVALHO. **Modelação e Optimização de uma Unidade de Produção de Microalgas**. Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química. Universidade de Coimbra. 2011.

SADEGHIZADEH, A.; MOGHADDASI, L.; RAHIMI, R. CO<sub>2</sub> capture from air by *Chlorella vulgaris* microalgae in an airlift photobioreactor. **Bioresource Technology**. 2017.

SANTOS, BEATRIZ. **Estratégias para aumentar a produtividade de biomassa de microalgas com carbono orgânico**. 104 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. 2016.

SATYANARAYANA, K; MARIANO, A; VARGAS, A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. **International Journal of Energy Research**, v. 35, p. 291–311. 2011.

SIMON JUDD, VAN DEN BROEKE, L; SHURAIR, M; KUTI, Y; ZNAD, H. Algal Remediation of CO<sub>2</sub> and nutrient discharges: A Review. **Water Research**, v.87, p. 356-366. 2015.

SOFIE VAN DEN HENDE; HAN VERVAEREN, NICO BONN. Flue gas compounds and microalgae: (Bio-) chemical interactions leading to biotechnological opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 30 , p. 1405–1424. 2012.

SPOLAORE, P; JOANNIS, C.; DURAN, E.; ISAMBERT, A. Commercial applications of microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87-96. 2006.

STUMM, W; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1981.

SUALI, EMMA; SARBATLY, ROSALAM. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.16, p. 4316– 4342, 2012.

TAHER, D.M. **Biodiesel de microalgas cultivadas em dejetos suíno biodigerido**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) –Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2013.

TANG, D; HAN, W; LI, P; MIAO, X. CO<sub>2</sub> Fixation, and Fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO<sub>2</sub>. **Bioresource Technology**, v.102, n. 3, p. 3071-3076. 2011.

THAWECHAI, T.; CHEIRSILP, B.; LOUHASAKUL, Y. BOONSAWANG, P.; PRASERTSAN, P. Mitigation of carbon dioxide by oleaginous microalgae for lipids and pigments production: Effect of light illumination and carbon dioxide feeding strategies. **Bioresource technology**, v. 219, p. 139-149. 2016.

TROZZI, C; RENTZ, O; OERTEL D; WOODFIELD, M; STEWART, R. Energy Industries. **Combustion in energy and transformation industries**. Guidebook. European Environment Agency. 2010.

UNITED NATIONS, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2015). World Population Prospects: The 2015 Revision, DVD Edition.

VARGAS, J. V. C. **Modelagem e Simulação de Processo de Geração de Hidrogênio via Cultivo de Microalgas em Fotobiorreatores Compactos**, 2013. Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas) da Universidade Federal do Paraná – Curitiba, 2013.

VARGAS, J. V. C.; BALMANT, W.; STALL, A.; MARIANO, A. B.; ORDONEZ, J. C.; HOVSAPIAN, Z.; DILAY, E. **U.S. Patent Application No. 14/736,623**. 2015.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em Chama para Ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n 2, p. 274-279. 2011.

WANG, M; YANG, Y; CHEN, Z; CHEN, Y ; WEN, Y ;CHEN, B. Removal of nutrients from undiluted anaerobically treated piggery wastewater by improved microalgae, **Bioresource Technology**, v. 222, pp. 130-138. 2016

WANG, Y; HE,B; SUN, Z; CHEN, YF; Chemically enhanced lipid production from microalgae under low sub-optimal temperature. **Algal Research**, v.16, p. 20-27. 2016.

XIA, A; CHENG, J; SONG, W; SU, H; DING, L; RICHEN LI; LU, H; LIU, J.Z; ZHOU, J; CEN, K. Fermentative Hydrogen Production Using Algal Biomass as Feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 209–230. 2015.

YADAV, G.; KAREMORE, A; DASH, S. K.; SEN, R. Performance evaluation of a green process for microalgal CO<sub>2</sub> sequestration in closed photobioreactor using flue gas generated in-situ. **Bioresource technology**, v. 191, p. 399-406. 2015.

YOSHIHARA, K. I.; NAGASE, H.; EGUCHI, K.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K. Biological elimination of nitric oxide and carbon dioxide from flue gas by marine microalga NOA-113 cultivated in a long tubular photobioreactor. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 82, n. 4, p 351-354. 1996.

YUN, H.S; JI, M.K; PARK, Y.T; SALAMA, E.S; CHOI, J. Microalga *Acutodesmus obliquus* KGE 30 as a potential candidate for CO<sub>2</sub> mitigation and biodiesel production. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 23, n.17, p 17831-17839. 2016.

ZAMALLOA, C.; VULSTEKE, E.; ALBRECHT, J; VERSTRAETE, W. The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae. **Bioresource Technology**, v. 102, p.1149-1158. 2011.

ZHAO, B.T; SU, Y.X. Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 121–132. 2014.

ZHAO, B; SU, Y; ZHANG, Y; CUI, G. Carbon dioxide fixation and biomass production from combustion flue gas using energy microalgae. **Energy**, v. 89, p. 347-357. 2015.

ZHU, L.; WANG, Z.; SHU, Q.; TAKALA, J.; HILTUNEN, E.; FENG, P; YUAN, Z. Nutrient removal and biodiesel production by integration of freshwater algae cultivation with piggery wastewater treatment. **Water research**, v. 47, n. 13, p.4294-4302. 2013

## ANEXO A – PARÂMETROS DO GERADOR

TABELA A.1 - CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO GERADOR MAQ12W

Fabricante	MAQUIGERAL
Modelo	12 W
Motor	Diesel MWM D229/4
Regime de Funcionamento	Stand By
Fator de Potência	0,8
Potência (kVA)	55
Ciclo do Motor	4 Tempos
Número de Cilindros	4 em linha
Sistema de Injeção	Automático - Bosch®
Partida	Elétrica com Motor de Arranque
Lubrificação	Forçada por Engrenagem
Tensões Nominal (V)	220/127
Frequência (Hz)	60
Aspiração	Natural
Nível de Ruído a 1 metro (dB)	105
Rotação (rpm)	1800
Alternador de Carga da Bateria (V)	12
Alternadores	Trifásico de 4 pólos
Arrefecimento	Radiador com Ventilador no Eixo
Consumo de Combustível (L/h)	11,9 (Densidade do diesel de 840 g/cm <sup>3</sup> )
Fonte: Adaptado de Manual Maquigeral MAQ 12W, 2016	

## ANEXO B – PARÂMETROS DO ANALISADOR DE GASES

TABELA B.1 - CAPACIDADE DE MEDIÇÃO DO ANALISADOR DE GASES DO NPDEAS

Parâmetros de Análise	Unidade	Intervalo de Medição	Precisão
O <sub>2</sub>	Vol (%)	0-25	± 0,2
CO	ppm <sup>a</sup>	0-10000	± 10 (de 0 a 199 ppm) ± 5 de leitura (de 200 a 2000 ppm) ± 10 de leitura (restante do Intervalo)
NO	ppm	0-4000	± 5 (de 0 a 99 ppm) ± 5 de leitura (de 100 a 1999 ppm) ± 10 de leitura (restante do Intervalo)
NO <sub>2</sub>	ppm	0-500	± 5 (de 0 a 99,9 ppm) ± 5 de leitura (restante do Intervalo)
SO <sub>2</sub>	ppm	0-5000	± 5 (de 0 a 99,9 ppm) ± 5 de leitura (de 100 a 1999 ppm) ± 10 de leitura (restante do Intervalo)
H <sub>2</sub> S	ppm	0-300	± 2 (de 0 a 39,9 ppm) ± 5 de leitura (restante do Intervalo)
CO <sub>2</sub>	Vol (%)	0-50	± 0,3 - 1 (0 a 25 % vol) ± 0,5 - 1,5 (restante do Intervalo)
Pressão Absoluta com Infravermelho Instalado	"H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	(-240) - 461	±0,4
Temperatura Ambiente - Com o Sensor NTC	°C	(-20)-50	±0,2 (-10 a 50 °C) ±3 (Offset)
Velocidade do Fluxo	m/s	0-39,93	d

Fonte: Adaptado do Manual do Usuário (2016)

Legenda: (a) Partes Por Milhão.

(b) Informação não encontrada


## ANEXO C – CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO TESTO 350

FIGURA C.1 - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO PÁGINA 1

<b>Certificado de Calibração</b>		<b>N° 48611/1</b>				
<b>Dados do Cliente</b>						
Contratante:	JOSÉ VIRIATO COELHO VARGAS CNPq					
Endereço:	RUA SINKE FERREIRA, 7C5 D - JD DAS AMÉRICAS - CURITIBA - PR					
Cliente:	O mesmo					
<b>Dados do Instrumento</b>						
Instrumento:	Analizador de gases	Faixa(s) de Medição:	Oxigênio - 0..25 %mol/mol			
Marca:	Testo		Monóxido de Carbono - 0..10000 ppm			
Modelo:	350		Dióxido de Carbono - 0..500000 ppm			
Identificação Cliente:	Não Consta		Dióxido de Enxofre - 0..5000 ppm			
Identificação Fabricante:	0632 3510		Dióxido de Nitrogênio - 0..500 ppm			
Número de Série:	60552789		Sulfeto de Hidrogênio - 0..300 ppm			
Id. Sensor/Sonda:	Não Consta					
<b>Dados da Calibração</b>						
DATA DA CALIBRAÇÃO:	27/04/16	DATA DE EMISSÃO:	28/04/16			
ORDEN DE SERVIÇO Nº:	48611	CONDIÇÕES AMBIENTAIS: Temperatura: 23 ± 5°C e Umidade: 45 à 70%ur.				
LOCAL DA CALIBRAÇÃO:	Laboratório da Testo					
<b>Dados do Procedimento</b>						
O analisador foi calibrado realizando seis leituras em cada gás de referência e expressa a média como resultado de cada ponto. Procedimento interno: PO - 5 4-003 revisão 07						
<b>Dados dos Padrões</b>						
Código	Descrição	Data Calibração	N° do Certificado	Laboratório	Validade	Rastreabilidade
Padrão 12 - O2	Gás referência O2 10,0 %	15/12/15	41413575	White Martins	dez-20	RBC
Padrão 12 - CO	Gás referência CO 1000 ppm	15/12/15	41413575	White Martins	dez-20	RBC
Padrão 12 - CO2	Gás referência CO2 5000 ppm	15/12/15	41413575	White Martins	dez-20	RBC
Padrão 15 - SO2	Gás referência SO2 1000 ppm	02/09/15	41416359	White Martins	jun-16	RBC
Padrão 16 - NO2	Gás referência NO2 100 ppm	16/05/15	41324178	White Martins	mai-16	RBC
Padrão 15 - H2S	Gás referência H2S 200 ppm	02/09/15	41416359	White Martins	jun-16	RBC

Fonte: TESTO 350

FIGURA C.2 -CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO PÁGINA 2

Resultados						
<b>Tipo do gás:</b> Oxigênio						
VALOR DE REFERÊNCIA	LEITURA NO INSTRUMENTO	ERRO ENCONTRADO	INCERTEZA EXPANDIDA MEDIÇÃO			UNIDADE LEITURA
			VALOR	FATOR K	VEFF	
10,03	10,17	0,14	0,20	2,00	∞	%mol/mol
<b>Tipo do gás:</b> Monóxido de Carbono						
VALOR DE REFERÊNCIA	LEITURA NO INSTRUMENTO	ERRO ENCONTRADO	INCERTEZA EXPANDIDA MEDIÇÃO			UNIDADE LEITURA
			VALOR	FATOR K	VEFF	
1.022	1.021	-1	18	2,00	∞	μmol/mol
<b>Tipo do gás:</b> Dióxido de Carbono						
VALOR DE REFERÊNCIA	LEITURA NO INSTRUMENTO	ERRO ENCONTRADO	INCERTEZA EXPANDIDA MEDIÇÃO			UNIDADE LEITURA
			VALOR	FATOR K	VEFF	
5.016	4.600	-416	75	2,00	∞	μmol/mol
<b>Tipo do gás:</b> Dióxido de Enxofre						
VALOR DE REFERÊNCIA	LEITURA NO INSTRUMENTO	ERRO ENCONTRADO	INCERTEZA EXPANDIDA MEDIÇÃO			UNIDADE LEITURA
			VALOR	FATOR K	VEFF	
1.020	1.010	-10	12	2,00	∞	μmol/mol
<b>Tipo do gás:</b> Dióxido de Nitrogênio						
VALOR DE REFERÊNCIA	LEITURA NO INSTRUMENTO	ERRO ENCONTRADO	INCERTEZA EXPANDIDA MEDIÇÃO			UNIDADE LEITURA
			VALOR	FATOR K	VEFF	
96,1	93,9	-2,2	6,0	2,00	∞	μmol/mol
<b>Tipo do gás:</b> Sulfeto de Hidrogênio						
VALOR DE REFERÊNCIA	LEITURA NO INSTRUMENTO	ERRO ENCONTRADO	INCERTEZA EXPANDIDA MEDIÇÃO			UNIDADE LEITURA
			VALOR	FATOR K	VEFF	
201,2	190,1	-11,1	8,0	2,00	∞	μmol/mol
Observações						
<p>1 - Erro encontrado = Leitura no instrumento - valor de referência e Veff = Graus de liberdade efetivos.</p> <p>2 - Esta calibração não isenta o instrumento do controle metrológico estabelecido na regulamentação metrológica.</p> <p>3 - A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência K (descrito acima), o qual para uma distribuição t-student com Veff (descrito acima) graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. Se Veff = ∞, então a distribuição é normal e K = 2.</p> <p>4 - A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.</p> <p>5 - O presente certificado refere-se exclusivamente ao instrumento calibrado sendo proibida a reprodução parcial deste certificado.</p> <p>6 - Conversão de unidades: 1 μmol/mol = 1 ppm = 0,0001% mol/mol.</p> <p>7 - As unidades de leitura descritas acima referem-se somente aos respectivos valores de referência, leitura no instrumento, desvio encontrado e valor da incerteza de medição. Os valores do valor K e Veff são adimensionais.</p>						
<p><b>Técnico Executante:</b> Guilherme Henrique Teixeira</p> <div style="text-align: right; margin-top: 50px;">   <b>Signatário Autorizado</b>  <b>Cássio Pereira Costa</b> </div>						

Fonte: TESTO 350



## ANEXO D – CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DO PADRÃO DE ÉSTERES

FIGURA D.1 - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO PADRÃO ÉSTERES

**TraceCERT**<sup>®</sup>  
Traceable Certified Reference Materials

**SUPELCO**  
Solutions within.<sup>™</sup>  
595 North Harrison Road • Bellefonte, PA  
16823-0048 USA • Phone (814)359-3441

### Certificate of Analysis

Description: Supelco 37 Component FAME Mix, 1x1ml, Varied conc. in dichloromethane

Part Number: CRM47885

Lot Number: XA17032V

Expiration Date: November 2018

Storage: Freeze

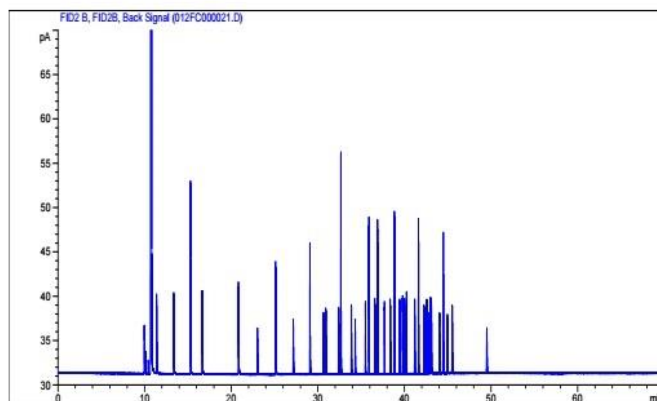
Analytical Method Parameters:

Column: SP 2560 100m x 0.25mm x 0.2µm

100°C (5min) to 240°C (30min) at 4°C/min

Detector: FID, 260°C

Injection Volume: 1µl



Elution	Analyte	Lot Number	CAS Number	Chromatographic Purity %	Certified Gravimetric Conc. µg/ml	Expanded Uncertainty µg/ml	Analytical Conc. µg/ml
1.	Methyl butyrate	LC07315	623-42-7	99.9	399.6	±21	416.4
2.	Methyl hexanoate	LC02577	106-70-7	99.9	399.6	±15	415.4
	Internal Standard	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4.	Methyl octanoate	LB97319	111-11-5	99.9	399.6	±13	421.7
5.	Methyl decanoate	LC04160	110-42-9	99.9	399.6	±13	412.9
6.	Methyl undecanoate	LC03679	1731-86-8	99.9	199.8	±6.6	213.2
7.	Methyl laurate	LB97659	111-82-0	99.9	399.6	±13	425.7
8.	Methyl tridecanoate	LC02846	1731-88-0	98.7	197.4	±5.9	203.8
9.	Methyl tetradecanoate	LC16280	124-10-7	99.9	399.7	±12	423.1
10.	Myristoleic Acid Methyl Ester	LB96087	56219-06-8	99.6	199.2	±5.2	204.2
11.	Methyl pentadecanoate	LC02852	7132-64-1	99.9	199.8	±6.9	210.2
12.	cis-10-Pentadecenoic acid methyl ester	LC14326	90176-52-6	99.0	198.0	±7.0	212.0
13.	Methyl palmitate	LC02625	112-39-0	99.9	599.4	±21	623.7
14.	Methyl Palmitoleate	LC05477	1120-25-8	99.9	199.8	±7.3	209.3
15.	Methyl heptadecanoate	LC05285	1731-92-6	99.6	199.3	±5.1	164.5
16.	cis-10-Heptadecenoic acid methyl ester	LC04717	75190-82-8	99.9	199.9	±7.7	207.3
17.	Methyl octadecanoate	LB97274	112-61-8	99.9	399.6	±16	414.3
18.	trans-9-Elaidic acid methyl ester	LC15380	1937-62-8	99.9	199.8	±8.5	205.6
19.	cis-9-Oleic acid methyl ester	LC02936	112-62-9	99.9	399.6	±17	421.8
20.	Linolelaidic acid methyl ester	LC15670	2566-97-4	99.9	199.8	±7.2	197.8
21.	Methyl Linoleate	LC06225	112-63-0	98.9	197.8	±7.3	211.4
22.	Methyl Arachidate	LC05925	1120-28-1	99.9	399.6	±17	415.8
23.	gamma-Linolenic acid methyl ester	LC06942	16326-32-2	99.9	199.8	±7.6	206.2
24.	Methyl cis-11-eicosenoate	LC13359	2390-09-2	99.6	199.3	±8.3	205.5
25.	Methyl Linolenate	LC03119	301-00-8	99.9	199.9	±8.1	209.0
26.	Methyl benicosenoate	LC03443	6064-90-0	99.9	199.8	±8.2	207.0
27.	cis-11,14-Eicosadienoic acid methyl ester	LC13790	2463-02-7	99.9	199.9	±8.4	207.2
28.	Methyl docosanoate	LC03090	929-77-1	99.7	398.8	±18	413.5
29.	cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid methyl ester	LC11925	21061-10-9	99.9	199.9	±6.5	198.9
30.	Methyl Erucate	LB99614	1120-34-9	99.9	199.8	±8.5	208.8
31.	cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid methyl ester	LB94324	55682-88-7	96.8	199.9	±9.1	180.2
32.	Methyl tricosanoate	LC06065	2433-97-8	99.6	199.2	±8.3	207.6
33.	Methyl cis-5,8,11,14-Eicosatetraenoic	LC15184	2566-89-4	99.9	199.9	±8.4	205.0
34.	cis-13-16-Docosadienoic acid methyl ester (22:2)	LC06471	61012-47-3	99.9	199.9	±6.2	180.3
35.	Methyl lignocerate	LC07615	2442-49-1	99.9	399.6	±20	433.0
36.	Methyl cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoate	LC10715	2734-47-6	99.9	199.8	±7.3	196.5
37.	Methyl Nervonate	LC03085	2733-88-2	99.9	199.8	±8.9	213.4
38.	All cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoate	LC06943	2566-90-7	99.9	199.8	±15	216.8

Test Date: November 16, 2015

Form: CRM47885

*Duane Funk*

Duane Funk  
QC Manager